# Die Systeme $CaBr_2/H_2O$ und $CaJ_2/H_2O$

von

WERNER DÖRWALD

1964

# Die Systeme $CaBr_2/H_2O$ und $CaJ_2/H_2O$

BIBLIOTHEK

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Werner Dörwald
aus Hamburg

Hamburg
1 9 6 1

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Hamburg
auf Antrag von Professor Dr. H. R e m y

Hamburg, den 8. Februar 1961

(Professor Dr. E. Otremba)
Dekan

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. H. R e m y von Juni 1959 bis Dezember 1960 im Chemischen Staatsinstitut, Institut für anorganische Chemie, der Universität Hamburg angefertigt.

Für die stete Förderung und Unterstützung meiner Arbeit bin ich meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. R e m y, zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Hamburg, im Januar 1961

Werner Dörwald

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis


| | Seite |
|---|---|
| Einleitung | 9 |
| A. Allgemeines | 10 |
| I. Frühere Untersuchungen über die Systeme Calciumbromid-Wasser und Calciumjodid-Wasser | 10 |
| 1. Calciumbromid-Wasser | 10 |
| 2. Calciumjodid-Wasser | 12 |
| II. Untersuchungsmethoden | 15 |
| B. Experimenteller Teil | 16 |
| I. Die verwendeten Apparaturen | 16 |
| 1. Temperaturkonstanz und Temperaturmessung | 16 |
| a) Der Thermostat | 16 |
| b) Der Kältethermostat | 16 |
| c) Der Kryostat | 17 |
| d) Temperaturmessung | 21 |
| 2. Löslichkeitsgefäße und Geräte zur Probennahme | 21 |
| a) Die Löslichkeitsgefäße | 21 |
| b) Probennahme für die Löslichkeitsbestimmung | 26 |
| II. Analysenmethoden | 30 |
| 1. Die Calcium-Bestimmung | 30 |
| 2. Die Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure-Bestimmung | 33 |
| 3. Die Bromid- bzw. Jodid-Bestimmung | 33 |
| 4. Die Bodenkörperbestimmung | 34 |

III. Ausgangssubstanzen 36
1. Das Calciumbromid 36
2. Das Calciumjodid 39

C. Versuchsergebnisse 44

I. Das System Calciumbromid-Wasser 44
1. Die Löslichkeitskurven 44
2. Die Übergänge 63
3. Die Hydrate 66

II. Das System Calciumjodid-Wasser 76
1. Die Löslichkeitskurven 76
2. Die Hydrate 90

D. Diskussion 94

E. Zusammenfassung 97

F. Literatur 99

## Einleitung

Bei einer Durchsicht der wichtigsten Salze der Elemente des Periodischen Systemes stellte es sich heraus, daß eine ganze Anzahl von keineswegs seltenen Salzen hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser und der Zusammensetzung der mit der gesättigten Lösung als Bodenkörper im Gleichgewicht stehenden Hydrate noch nicht eingehend untersucht worden sind. Aus der Anzahl der Salze wurden für die vorliegende Arbeit das Calciumbromid und Calciumjodid ausgesucht, von denen bisher weder genaue Angaben über ihre Löslichkeit in Wasser noch über die in den Systemen vorkommenden Hydrate, mit Ausnahme der 6-Hydrate, bekannt ist. Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Systeme Calciumbromid-Wasser und Calciumjodid-Wasser über einen möglichst großen Temperaturbereich hinsichtlich der Löslichkeit und der im Gleichgewicht auftretenden Hydrate aufzuklären.

## A. Allgemeines

### I. Frühere Untersuchungen über die Systeme Calciumbromid-Wasser und Calciumjodid-Wasser

#### 1. Calciumbromid-Wasser

Die ersten Löslichkeitsangaben über das Calciumbromid finden sich in einer Arbeit von P. K r e m e r s (1) aus dem Jahre 1858. Eine ausführlichere Reihe von Daten findet sich dann rund fünfunddreißig Jahre später bei A.L. E t a r d (2). In einer Reihe weiterer Arbeiten, die bis in das Jahr 1937 hineingehen, finden sich dann noch einzelne Angaben über die Löslichkeit. Eine Zusammenstellung gibt die Abbildung 1, in der durch die beigefügten Ziffern (vergl. das Literaturverzeichnis auf Seite 99) auch die Literaturstellen angegeben sind. Die schwarz ausgefüllten Kreise geben die weiter unten angeführten Ergebnisse meiner eigenen Messungen wieder.

In den ersten Arbeiten wird vom Bodenkörper lediglich als von einer kristallisierten Substanz gesprochen. Das 6-Hydrat taucht erstmals in der Arbeit von E. L j u b a r s k i j (8) auf. J. M i l l i k a n (7) gibt als Existenzbereich des 6-Hydrates den Bereich von -22 bis +34,2° C an. Nach P.P. v. W e i m a r n (9) liegt der Bereich zwischen -22 und +20° C. Im Jahre 1931 gelang dann Z. H e r r m a n n (11) die Aufklärung der Struktur des 6-Hydrates. Es kristallisiert im hexagonalen System.

P.I. K u z n e c o v (12) erwähnt ein 4-Hydrat, das breite, plattenförmige Kristalle, ähnlich denen des $\beta$-$CaCl_2 \cdot 4H_2O$, bilden soll. Erhältlich ist es aus einer Lösung von etwa 70 Gew.-% $CaBr_2$. Dieses Hydrat soll bei +55° C einen Übergangspunkt zeigen. Erwähnung findet dieses Hydrat noch bei P.P. v. W e i m a r n (9) und J. G u a r e s c h i (13). J. M i l l i k a n (7) gibt für ein vermutliches 4-Hydrat einen Existenzbereich von +40 bis +105° C an.

Die Existenz eines von C.O. C u r t m a n (14) und später auch von P.P. v. W e i m a r n (9) und J. G u a r e s c h i (13) erwähnten 3-Hydrates wird von P.I. K u z -

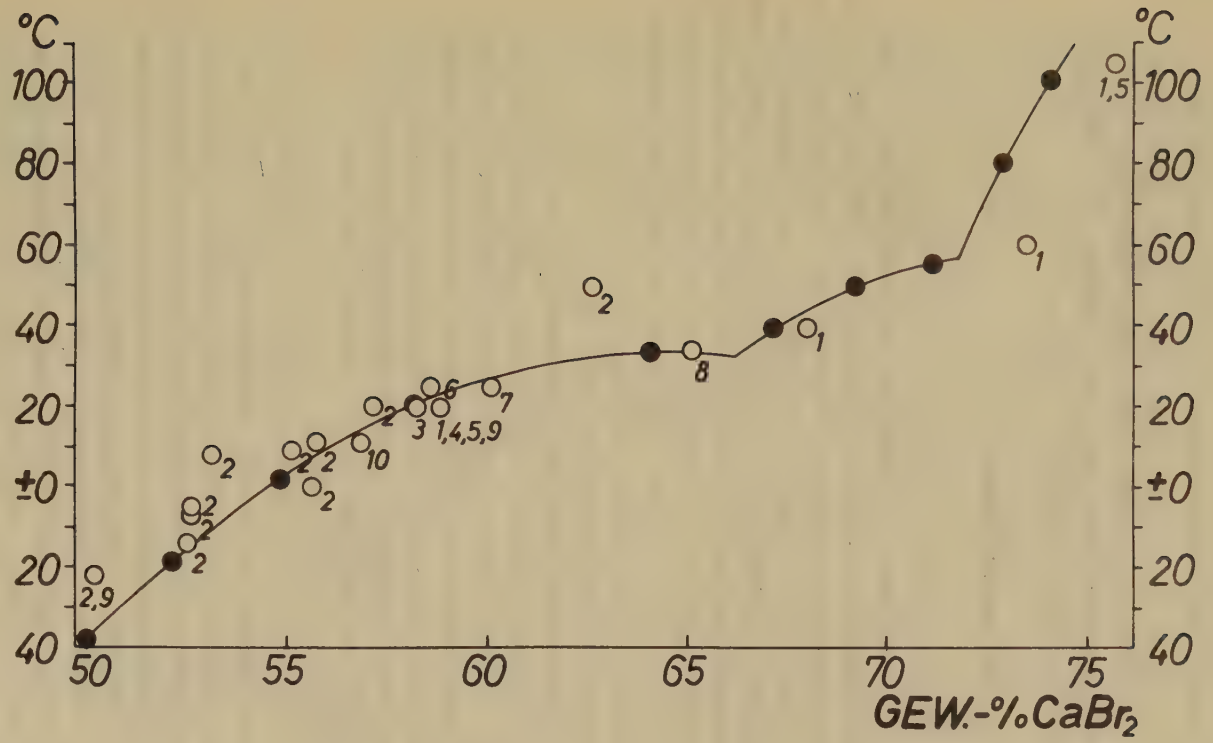
°C
100
80
60
40
20
±0
20
40
50
55
60
65
70
75
GEW.-%CaBr2
2,9
2
2
2
2
2
2
2
2
10
2
3
1,4,5,9
6
7
8
2
1
1,5
1

Abbildung 1

n e c o v (12) bezweifelt.

J. G u a r e s c h i (13) macht in seiner Arbeit noch Angaben über Hydrate mit 2, 1 1/2, 1 und 1/2 Mol Wasser.

J. M i l l i k a n (7) gibt in seiner Arbeit noch an, daß der kryohydratische Punkt des Systemes Calciumbromid-Wasser vermutlich unter -55° C liegt.

2. Calciumjodid-Wasser

Bereits im Jahre 1814 wurde von L.J. G a y - L u s s a c (15) festgestellt, daß das Calciumjodid eine in Wasser sehr leicht lösliche Substanz ist. Die ersten Löslichkeitsangaben finden sich wieder bei P. K r e m e r s (1) und A.L. E t a r d (2). Auch J. M i l l i k a n (7) macht eine Angabe über die Löslichkeit von Calciumjodid in Wasser. Eine Zusammenstellung der von diesen drei Autoren gefundenen Werte zeigt die Abb. 2. Aus ihr ist ersichtlich, daß die Werte von P. K r e m e r s auf einen Knick in der Kurve zwischen +40 bis +43° C hinweisen. Die Werte von A.L. E t a r d ergeben einen Knick zwischen +51 bis +64° C.

Als höchstes Hydrat wird in Arbeiten von E. T o s s i l l y (16) ein 8-Hydrat angegeben, das sich beim langsamen Eindunsten einer konzentrierten $CaJ_2$-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Form langer, äußerst hygroskopischer Nadeln ausscheidet. Nach Überleiten trockener, $CO_2$-freier Luft entspricht die Zusammensetzung der Formel $CaJ_2 \cdot 8H_2O$. Die Existenz dieses Hydrates wird von E. L j u b a r s k i j (8) bestritten.

P.I. K u z n e c o v (12) gibt in seiner Arbeit ein 7-Hydrat an, das bei tiefen Temperaturen z.B.-24° C aus einer Lösung mit 63,90 Gew.-% $CaJ_2$ in langen, farblosen prismatischen Kristallverwachsungen von meist stäbchenartigem, nadelförmigen Aussehen auskristallisieren soll. Das Hydrat ist bei -10° C wenig hygroskopisch. Bei -2 bis +1° C wandelt es sich unter Trübung in das 6-Hydrat um.

Das schon lange sicher bekannte 6-Hydrat erhält man außer bei der obigen Umwandlung auch durch Eindampfen einer

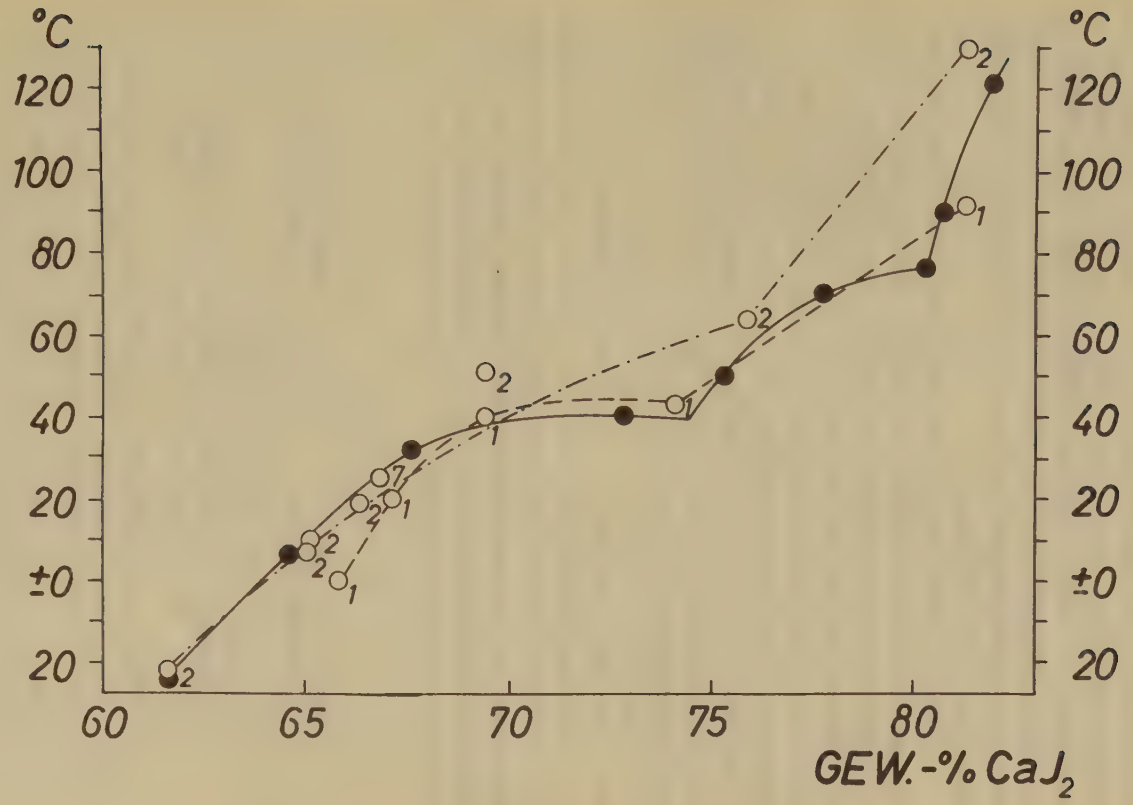
°C
120
100
80
60
40
20
±0
20
°C
120
100
80
60
40
20
±0
20
60
65
70
75
80
GEW.-% CaJ2

Abbildung 2

Lösung, die durch Einwirkung von HJ auf $CaCO_3$ entsteht, auf dem Wasserbad, E. L j u b a r s k i j (8), G.P. B a x t e r u. F.N. B r i n k (17) und W. B i l t z , K.A. K l a t t e u. E. R a h l f s (18). Nach Z. H e r r m a n n (19) kristallisiert es aus einer $CaJ_2$-Lösung aus, wenn man diese über conc. $H_2SO_4$ stehen läßt. Es kristallisiert nach Z. H e r r m a n n im hexagonalen System. Der Schmelzpunkt soll ungefähr bei +42° C liegen.

P.I. K u z n e c o v (12) gibt auch ein 4-Hydrat an. Er erhält es aus einer wäßrigen $CaJ_2$-Lösung, deren $CaJ_2$-Gehalt durch Eindampfen über den des 6-Hydrates gebracht wurde. Die Kristallisation erfolgte im Thermostaten bei etwa +60° C. Bei ungefähr +65° C zersetzten sich die plattenförmigen Kristalle. In einer Arbeit von J.D. H a n a w a l t, H.W. R i m und L.K. F r e v e l (20) über $CaJ_2 \cdot 4H_2O$ finden sich Angaben über die Abstände von 26 Netzebenen und deren relative Intensitäten.

Von H. S p i n e l l e r (21) wird ein Produkt erwähnt, das auf 1 Mol $CaJ_2$ 3 1/3 Mol $H_2O$ enthält.

In einer Arbeit von C.O. C u r t m a n (14) wird noch ein 3-Hydrat erwähnt, das sich nach Ansicht des Autors beim Entwässern von wasserhaltigem Calciumjodid bilden soll. Das Produkt schmilzt unterhalb +100° C. Einige Analysenwerte aus der Arbeit von C.O. C u r t m a n zeigt Tab. 1.

Tabelle 1

| Versuch | $CaJ_2$ Gew.-% | $H_2O$ Gew.-% | $CaJ_2 : H_2O$ |
|---|---|---|---|
| theor. | 84,465 | 15,535 | 1 : 3,00 |
| $V_1$ | 84,29 | 15,71 | 1 : 3,04 |
| $V_2$ | 83,92 | 16,08 | 1 : 3,13 |
| $V_3$ | 84.1 | 15,9 | 1 : 3,09 |
| $V_4$ | 85,37 | 14,63 | 1 : 2,80 |
| $V_5$ | 84,3 | 15,7 | 1 : 3,04 |

## II. Untersuchungsmethoden

Die Bestimmung der Löslichkeit einer Substanz, d.h. der Sättigungskonzentration, setzt voraus, daß sich zwischen der gesättigten Lösung und dem Bodenkörper ein Gleichgewicht eingestellt hat. Aus der Anzahl der von T h i e l (22) angegebenen Methoden zur Gleichgewichtseinstellung wurde die Rührmethode ausgewählt, da sie eine innige Durchmischung von Lösung und Bodenkörper erlaubt, wodurch eine relativ schnelle Einstellung des Gleichgewichtes erreicht werden kann.

Für die Bestimmung der Zusammensetzung des Bodenkörpers wurde von mir die indirekte Analysenmethode, wie sie von G. B o d l ä n d e r (23), F.A.H. S c h r e i n e m a k e r (24) und E. W e i t z (25) entwickelt worden ist, ausgesucht, da hierbei eine vollständige Abtrennung des Bodenkörpers von der Lösung nicht erforderlich ist. Eine vollständige Abtrennung ist wegen der stark hygroskopischen Eigenschaften der Salze Calciumbromid und Calciumjodid kaum zu erwarten.

B. Experimenteller Teil

I. Die verwendeten Apparaturen

1. Temperaturkonstanz und Temperaturmessung

a) Der Thermostat

Für den Temperaturbereich von etwa +15° C (Temperatur des Leitungswassers) bis +240° C diente ein von der Firma E. B ü h l e r , Tübingen, gelieferter Superthermostat, der einen Arbeitsbereich von -30 bis +250° C bei einer maximalen Temperaturkonstanz von ±0,002° C hat. Ein Vorteil dieses Thermostaten ist es, daß er mit einer Druck-Saugpumpe ausgerüstet ist, die gleichzeitig als Rührwerk dient. Man ist daher nicht genötigt, im Thermostaten selbst zu arbeiten, sondern kann auch mit größeren Apparaturen in offenen Gefäßen im Umpumpverfahren arbeiten. Als Gefäß, in das die Löslichkeitsapparatur eintauchte, wurde ein hohes 3 l fassendes Becherglas ohne Ausguß genommen. Die Größe des Gefäßes stellt eine genügend große Wärmekapazität sicher, um Schwankungen in der Temperatur der Umgebung aufzufangen. Als Thermostatenflüssigkeit fand für den Temperaturbereich von +15 bis + 95° C destilliertes Wasser, von +95 bis +150° C anfangs techn. Glycerin und später von +95 bis +240° C Mineralöl (Rumanol Mehrbereichsöl) Verwendung, da das Glycerin sich sehr leicht zersetzte und sich die Verkokungsprodukte an den Heizungen absetzten, was zu einem Durchbrennen der Heizungen führte.

b) Der Kälte-Thermostat

Für den Temperaturbereich von -35 bis +15° C wurde der Kälte-Thermostat KT 40 der Firma C o l o r a verwendet. Dieser Thermostat besteht aus einer B o s c h - Kältemaschine (Kompressor), die mit Difluordichlormethan als Kältemittel arbeitet, und dem eigentlichen Thermostatenteil, der den üblichen Aufbau zeigt. Als Thermostatenflüssigkeit dient reines Methanol. Die Pumpstutzen des Thermostaten sind

über Isolierschläuche mit einem Kupferspiralrohr verbunden, durch das die temperierte Thermostatenflüssigkeit gepumpt wird. Die Kupferspirale befindet sich in einem mit reinem Äthanol (petroläthervergällt) gefüllten Dewar-Gefäß, das als Temperaturbad für das Löslichkeitsgefäß dient. Die Temperaturkonstanz soll $\pm 0{,}2^{\circ}$ C betragen. Dieser Wert wird bis zu $-25^{\circ}$ C leicht erreicht. Von da ab treten aber Schwankungen von bis zu $\pm 0{,}4^{\circ}$ C auf.

c) Der Kryostat

Da auf Grund der Angabe von J. M i l l i k a n (7) damit zu rechnen war, daß der kryohydratische Punkt im System Calciumbromid-Wasser unter $-55^{\circ}$ C liegen würde, wurde zunächst ins Auge gefaßt, einen Kryostaten zu verwenden, der es gestattete, Temperaturen von weit unter $-35^{\circ}$ C konstant zu halten. Ein Gerät, mit dem Temperaturen bis zu $-55^{\circ}$ C konstant gehalten werden können, ist von H. M a t t h i e s (26) entwickelt worden. In einem großen Dewar-Gefäß befindet sich eine Äthanol-Trockeneismischung als Kältebad. In dieses Dewar-Gefäß ist ein engeres Dewar-Gefäß eingesetzt (s. Abb. 3a), das mit Äthanol gefüllt ist. Der Wärmetransport aus dem kleineren Dewar-Gefäß in das große erfolgt über einen Bügel aus Kupfer (Cu), der in beide Gefäße eintaucht. Die Temperaturmessung wird mit einem Widerstandsthermometer (W) vorgenommen. Zur Regelung der Temperatur dient eine W h e a t s t o n e sche Brücke (s. Abb. 3b). Der Vergleichswiderstand der W h e a t s t o n e schen Brücke wird so eingestellt, daß er dem Widerstand entspricht, den das Widerstandsthermometer bei der Temperatur hat, die sich im Kryostaten einstellen soll. Ist diese Temperatur erreicht, so sind der Vergleichswiderstand und der Widerstand des Thermometers gleich. Das Galvanometer (G) der Brücke steht in Nullstellung. Sinkt die Temperatur unter ihren Sollwert, so wird der Widerstand des Thermometers kleiner als der Vergleichswiderstand, und damit gibt das Galvanometer einen Ausschlag. Der durch das Galvanometer fließende Strom betreibt über einen Verstärker (V) einen kleinen Tauchsieder (T). Steigt die Temperatur über den Sollwert an, so erfolgt ein Ausschlag des

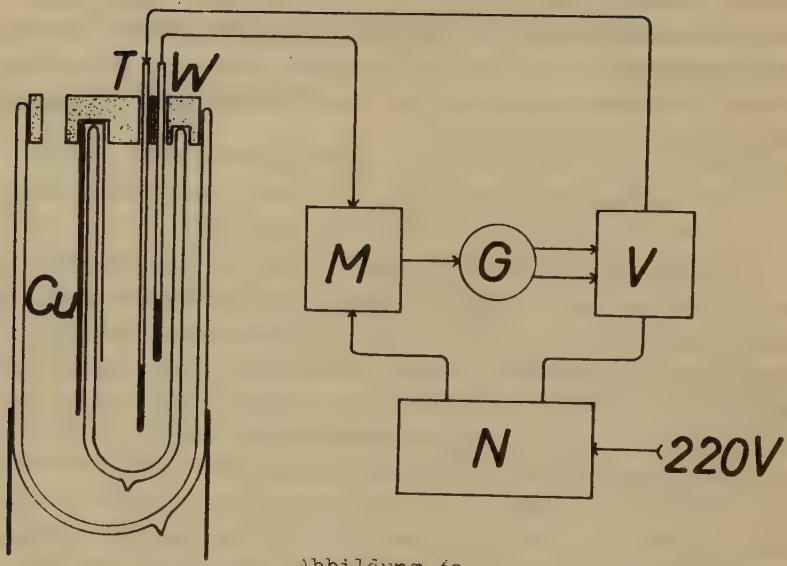


Abbildung 3a

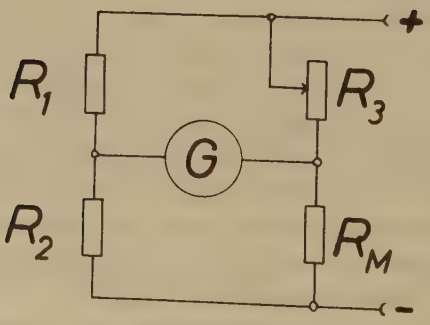


Abbildung 3b

Galvanometers zur anderen Seite, und der Tauchsieder wird ausgeschaltet. Genauere Einzelheiten bezüglich des Aufbaues der Regelautomatik, des Widerstandsthermometers und des Tauchsieders finden sich in der Arbeit von H. M a t t h i e s (26).

Es zeigte sich, daß für die Untersuchungen an den Systemen Calciumbromid-Wasser und Calciumjodid-Wasser auch noch tiefere Temperaturen als $-55^{\circ}$ C erforderlich waren. Um so tiefe Temperaturen zu erreichen, wurde mit flüssigem Sauerstoff oder flüssiger Luft gearbeitet. Da die Gefahr bestand, daß bei einem Zerplatzen des inneren Dewar-Gefäßes die Mischung aus Alkohol und flüssigem Sauerstoff durch Funken aus dem zerstörten Tauchsieder zur Explosion gebracht wurde, schien es ratsam, die beiden Gefäße zu trennen. Den Aufbau dieses Kryostaten zeigt Abb. 4. Das Dewargefäß, das als Temperaturbad dient und in dem sich das Löslichkeitsgefäß befindet, hatte einen doppelten Sichtstreifen, so daß man das Innere des Dewar-Gefäßes durch Beleuchtung mit einer Lampe von außen beobachten konnte. Dieser Kryostat kann selbstverständlich auch mit Trockeneis-Alkohol für Temperaturen bis $-55^{\circ}$ C betrieben werden. Mit dieser Ausführung des Kryostaten wurden alle Messungen ausgeführt. Die Stärke des Kupferbügels (Cu) richtet sich nach der Wärmemenge, die aus dem Temperaturbad an das Kältebad überführt werden muß, um die gewünschte Temperatur einzuhalten. Aus der Wärmeleitfähigkeit des Kupfers und dem Temperaturgefälle zwischen Kälte- und Temperaturbad lassen sich die verschiedenen Stärken für die Kupferbügel berechnen. Die näheren Einzelheiten hierüber finden sich bei H. M a t t h i e s (26.) Die Arbeitsweise des Kryostaten entspricht ganz der des oben beschriebenen. W ist das Widerstandsthermometer, und $T_1$ sowie $T_2$ sind Tauchsieder, von denen $T_1$ über den Regelautomaten geschaltet wird, während $T_2$ als Zusatzheizung dient, wenn $T_1$ der Kühlwirkung der flüssigen Luft nicht genügend entgegenwirken kann. Das Dewar-Gefäß des Kältebades ist noch mit einer Öffnung (E) zum Füllen des Gefäßes versehen. Nach oben hin sind die Dewar-Gefäße durch Platten aus Styropor (gepunktet gezeichnet) gegen zu große Kälteverluste isoliert. Die Temperaturkonstanz des Gerätes ist sehr gut. Bis zu Temperaturen

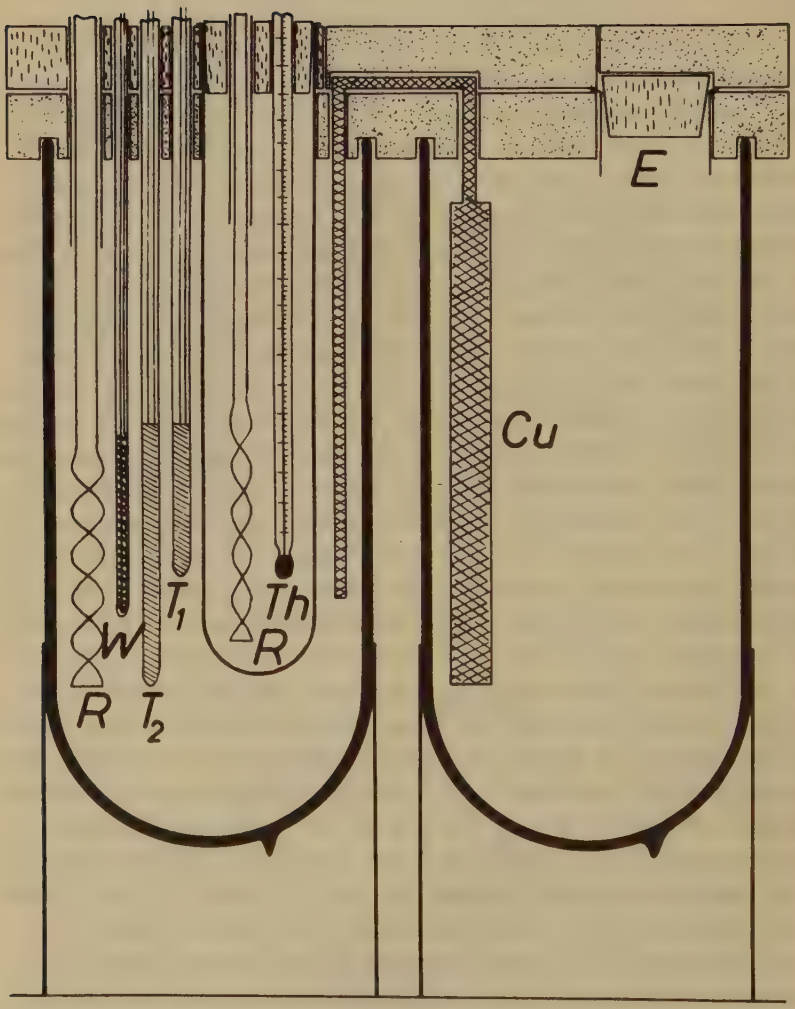


Abbildung 4

von $-85^{\circ}$ C sind die Schwankungen der Temperatur niemals größer als $\pm 0{,}05^{\circ}$ C gewesen.

d) Temperaturmessung

Die Messung der Gleichgewichtstemperaturen erfolgte mit amtlich geeichten Thermometern mit Meßbereichen von +20 bis $-100^{\circ}$ C in $0{,}5^{\circ}$-Teilung, von -10 bis $+360^{\circ}$ C gleichfalls in $0{,}5^{\circ}$-Teilung und von 0 bis $+100^{\circ}$ C in $0{,}2^{\circ}$-Teilung. Die am Thermometer abgelesene und entsprechend den Angaben der den Thermometern beigegebenen Eichtabellen korrigierte Temperatur wurde noch mit einer Fadenkorrektur versehen, wenn ein Teil des Fadens (der herausragende Faden) sich nicht auf der zu messenden Temperatur befand. Diese Korrektur erfolgte nach folgender Formel:

$$\Delta t = n \cdot \alpha (t' - t_F)$$

Darin bedeuten $\Delta t$ die Temperaturkorrektur, n die in Gradabschnitten angegebene Länge des herausragenden Fadens, t' die nach der Eichtabelle korrigierte Temperaturablesung und $t_F$ die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens, die man mit einem Hilfsthermometer, dessen Gefäß sich in der halben Höhe des herausragenden Faden befindet, mißt. $\alpha$ ist der scheinbare Ausdehnungskoeffizient der Füllflüssigkeit in Glas. Für Quecksilberthermometer rechnet man mit einem mittleren Wert von 0,00016 und für Thermometer mit Alkohol-, Toluol- und Pentanfüllung mit 0,001. Die an den Thermometern abgelesenen Temperaturen müssen nach den obigen Angaben korrigiert werden, um die wahren Temperaturen zu erhalten. Die in dieser Arbeit angegebenen Temperaturen sind die wahren.

2. Löslichkeitsgefäße und Geräte zur Probennahme

a) Die Löslichkeitsgefäße

Die für die Bestimmung des Bodenkörpers angewendete Methode der indirekten Analyse erfordert eine, wenn auch nicht vollständige Abtrennung des Bodenkörpers von der Mut-

terlauge. Für eine Trennung von Bodenkörper und Mutterlauge ist es, um Konzentrationsverschiebungen bei der Trennung zu vermeiden, erforderlich, daß diese Trennung bei der Temperatur erfolgt, bei der sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Damit ist für die Konstruktion des Löslichkeitsgefäßes die Bedingung gegeben, daß eine Filtration in dem Gefäß durchgeführt werden kann. Diese Bedingung ist bei dem in Abb. 5 dargestellten Gefäß erfüllt. Der obere Teil des Gefäßes trägt unten einen exzentrisch angebrachten Schliff. Oben ist es mit einem vierfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die Bohrungen sind ein Rührer (R), ein Thermometer (Th) und der mit einem langen Glasrohr versehene Verschlußstopfen (S) für den unteren Schliff eingeführt worden. Die vierte Bohrung (P) dient als Öffnung zur Einführung von Pipetten für die Probennahme von Lösung. Der untere Teil besteht aus einem konisch zulaufenden Gefäß mit seitlichem Ansatz. In dieses Gefäß kann mit einer Gummiringdichtung eine Glasfritte (F) eingesetzt werden. Die beiden Teile sind durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen miteinander verbunden. Die Trennung von Bodenkörper und Mutterlauge erfolgt durch Filtration des Gemisches durch die Glasfritte. Verwendung fand eine Fritte der Porenweite G3. Hatte sich bei geschlossenem Stopfen S das Gleichgewicht eingestellt, so wurde durch Herausnehmen des Stopfens die Lösung mit dem Bodenkörper auf die Fritte gebracht. Der oben durchbohrte Gummistopfen wurde durch einen nichtdurchbohrten ersetzt und dann die Mutterlauge durch Saugen mit einer Wasserstrahlpumpe von dem Bodenkörper getrennt. Der Bodenkörper befand sich danach auf der Fritte und die Lösung im unteren Teil des konischen Gefäßes. Bodenkörper und Muterlauge konnten so getrennt zur Analyse gebracht werden. Mit dieser Ausführung des Löslichkeitsgefäßes konnte in einem Temperaturbereich von +15 bis +95° C gearbeitet werden.

Für Temperaturen über 95° C erwies sich die einfache Ausführung als nicht mehr zweckmäßig, da einmal der untere Gummistopfen von dem als Thermostatenflüssigkeit benutzten Glycerin und später von dem Mineralöl angegriffen wurde, und außerdem der Dampfdruck der Lösung schon so groß war, daß es zu Wasserverlusten durch den nicht ganz dicht schließenden

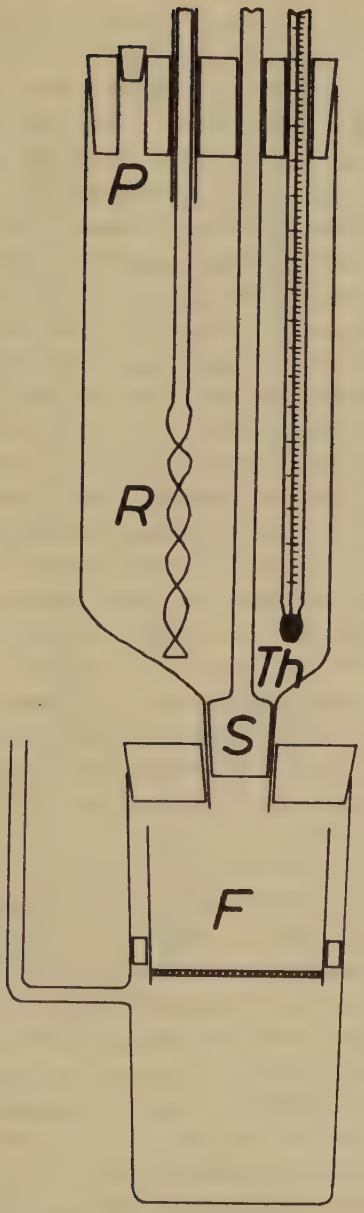


Abbildung 5

oberen Gummistopfen kam. Da sich das Gefäß aber sonst bewährt hatte, wurde die Konstruktion beibehalten, nur daß die Verbindungen als Schliffe ausgeführt wurden (s. Abb. 6). Dabei mußten am oberen Teil aus technischen Gründen einige kleine Änderungen vorgenommen werden. Auf dem oberen Schliffdeckel konnten nur zwei weitere Schliffe angebracht werden. Durch den einen führte der KPG-Rührer (R), und durch den zweiten Schliff wurde der Verschlußstopfen (S) eingeführt. Dieser Schliff war mit einer Kappe (K) verschlossen. Die Weite dieses Schliffes war so gehalten, daß durch ihn auch die Pipetten zur Probennahme eingeführt werden konnten. Der untere Teil des Löslichkeitsgefäßes entsprach dem beim ersten Gefäß beschriebenen. Die Temperaturmessung erfolgte bei Versuchen mit diesem Gefäß durch ein Thermometer im Temperaturbad. Bei den Versuchen im einfachen Löslichkeitsgefäß hatte es sich gezeigt, daß zwischen der Temperatur des umgebenden Temperaturbades und der Temperatur der Lösung im Löslichkeitsgefäß keine Abweichungen vorhanden waren. Ein Problem, das sich bei der Schliffapparatur ergab, was das Fetten der Schliffe. Vaseline und Vakuumfett konnten bei den hohen Temperaturen nicht verwendet werden, da sie aus den Schliffen herausschmolzen und die Schliffe sich dann festfraßen. Auch mit Siliconfett wurden keine besseren Ergebnisse erzielt. Die Lösung des Problems brachte dann feiner mit etwas Mineralöl angeteigter Graphit als Schmiermittel für die der hohen Temperatur ausgesetzten Schliffe.

Für die Versuche mit dem Tiefkühlthermostaten und dem Kryostaten wurde als Löslichkeitsgefäß ein großes Reagenzglas verwendet (s. Abb. 4 und 7). Dies war erforderlich, da der Einbau der bisher benutzten Löslichkeitsgefäße Dewar-Gefäße von sehr großen Dimensionen erforderlich gemacht hätte. Das Reagenzglas war mit einem paraffinierten Korkstopfen (gestrichelt gezeichnet), durch den ein Rührer (R) und ein Thermometer (Th) eingeführt werden konnten, verschlossen. Die dritte Bohrung (P), die in der Abb. 4 nicht dargestellt ist, diente zur Entnahme von Proben. Die Abb. 4 zeigt das Löslichkeitsgefäß eingebaut in den Kryostaten. Die Abb. 7 zeigt es eingebaut in das Dewar-Gefäß, das als Temperaturbad für den Tiefkühlthermostaten diente. Sp bedeutet in Abb. 7 das Kupfer-

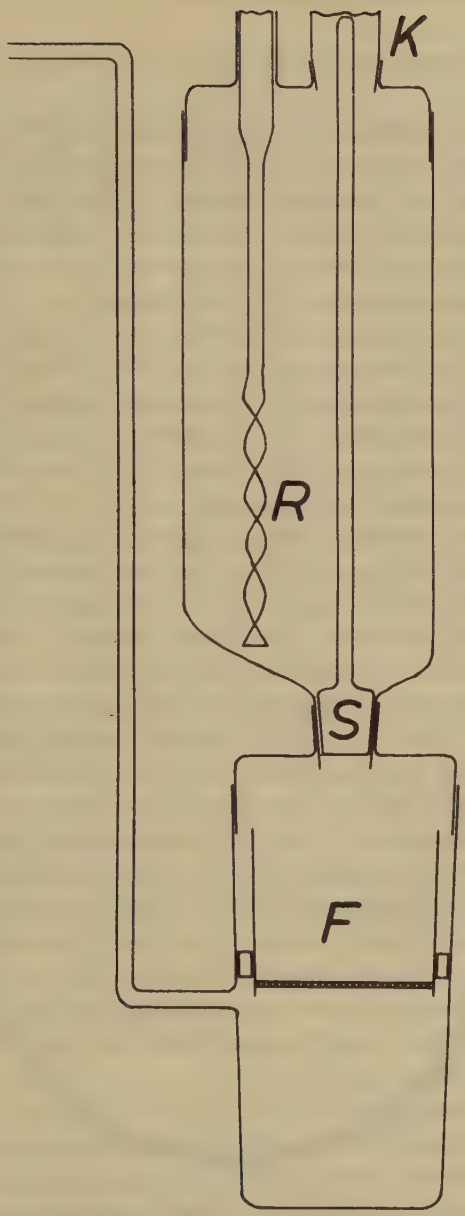


Abbildung 6

spiralrohr des Tiefkühlthermostaten.

b) Probennahme für die Löslichkeitsbestimmung

Die für die Entnahme von Lösung aus dem Gemisch an Lösung und Bodenkörper in dem Löslichkeitsgefäß verwendeten Pipetten mußten in ihrem Bau den jeweiligen Bedingungen angepaßt werden. Bei den Versuchen, bei denen nach der Methode der indirekten Analyse die Zusammensetzung des Bodenkörpers bestimmt werden sollte, erfolgte die Trennung durch Filtration in dem Löslichkeitsgefäß. Von der so vom Bodenkörper getrennten Lösung konnte dann mit einer Pipette (Abb. 8D) ein entsprechender Anteil zur Analyse entnommen werden. Bei Temperaturen über Zimmertemperatur mußte berücksichtigt werden, daß die Lösung in der Pipette erstarren kann. Dies machte sich oberhalb etwa +35° C recht störend bemerkbar. Oberhalb dieser Temperatur mußten daher Pipetten verwendet werden, die mit dem erstarrten Inhalt zur Wägung gebracht werden konnten. Bis zu Temperaturen von +95° C wurde die in Abb. 8A gezeigte Pipette verwendet. Diese kürzeren Pipetten wurden mit einem Gummischlauchstückchen an ein längeres Glasrohr, das oben einen kleinen Gummiball trug, befestigt. Mit Hilfe des Gummiballes konnte von der über dem abgesetzten Bodenkörper stehenden Lösung eine kleine Menge zur Analyse in die Pipette eingesogen werden. Ganz allgemein gilt für die Probennahme, daß die verwendeten Pipetten zunächst etwa 5 - 10 Minuten in das Löslichkeitsgefäß eingehängt werden müssen, um sich der umgebenden Temperatur anzugleichen. Für Temperaturen oberhalb +95° C vollzog sich die Probennahme analog, nur das schmäler gebaute Pipetten (Abb. 8B) verwendet werden mußten, da die Öffnung in der Schliffkappe des zweiten Löslichkeitsgefäßes enger war.

Einige Bodenkörper fielen so fein aus, daß ein Absetzen des Bodenkörpers von der Lösung verhältnismäßig lange Zeit beansprucht haben würde. Dies war der Fall bei Temperaturen unter 0° C. In diesem Falle erfolgte die Probennahme durch umgekehrte Filtration mit den Pipetten, die Abb. 8C und 8D zeigt. Die Pipette C trägt am unteren Ende

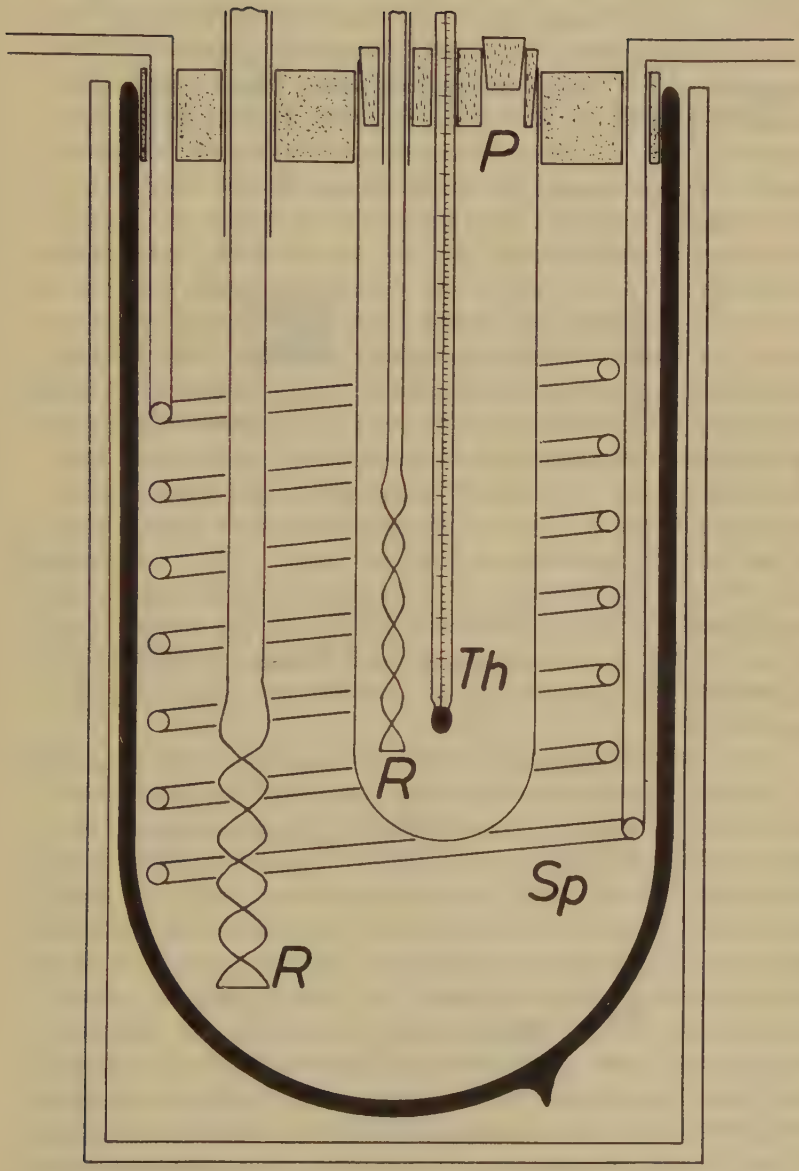


Abbildung 7

eine Glasfritte der Porenweite G3. Die Pipette wird mit der Fritte in das Gemisch aus Lösung und Bodenkörper eingeführt und die Lösung mit einer Wasserstrahlpumpe in das kleine Vorratsgefäß hochgesogen. Zur Wägung wird das Vorratsgefäß in ein Wägegläschen entleert. Diese Pipette wurde hauptsächlich für die Abnahme größerer Mengen Lösung verwendet. Für kleinere Proben diente das Gerät D. Diese Pipette besteht aus einem unten verengten Glasrohr, das an der Verengung plan geschliffen wird. Dann wird das Glasrohr unten wieder erwärmt und auf ein in eine Kohle eingeritztes Profil, wie es Abb. 8D zeigt, gedrückt. Dadurch ergibt sich ein dem Profil eines Analysentrichters ähnlicher flacher Trichter. Auf dieses untere Ende wird ein kleines Filter von der Größe, wie man es durch Ausstanzen mit einem Bürolocher erhält, gedrückt und mit der Wasserstrahlpumpe festgesogen. Nachdem die Lösung in diesem Filterstäbchen hochgesogen ist, wird das Stäbchen herausgezogen, gleichzeitig der Schlauch von der Wasserstrahlpumpe oben abgenommen und das Filterstäbchen mit dem Finger fest verschlossen. Die abfiltrierte Lösung wird in einem Wägegläschen zur Wägung gebracht. Setzten sich die Kristalle des Bodenkörpers gut ab, so erfolgte bei Temperaturen unter Zimmertemperatur die Probennahme gleichfalls mit dem Filterstäbchen, jedoch ohne Filter.

Für die Probennahme bei der Untersuchung der Eiskurven der Systeme Calciumbromid-Wasser und Calciumjodid-Wasser bereitete der Umstand Schwierigkeiten, daß das spezifische Gewicht des Bodenkörpers Eis kleiner ist als das der Salzlösung und das Eis sich infolgedessen bei stillstehendem Rührer oben absetzt. Grundsätzlich hätte auch hier mit der Methode der umgekehrten Filtration gearbeitet werden können. Als einfacher erwies sich aber die Probennahme mit einer Pipette, wie sie in Abb. 8E dargestellt ist. Ein Glasrohr ist unten zu einer langen Kapillare ausgezogen. Mit dieser Kapillare kann man durch die obere Eisschicht zur unten befindlichen eisfreien Lösung vorstoßen und dann die Lösung in der Pipette hochsaugen. Sollte sich beim Durchstoßen der Eisschicht vor die Öffnung der Kapillare ein Eiskristall gesetzt haben, so kann man diesen entfernen, indem man durch

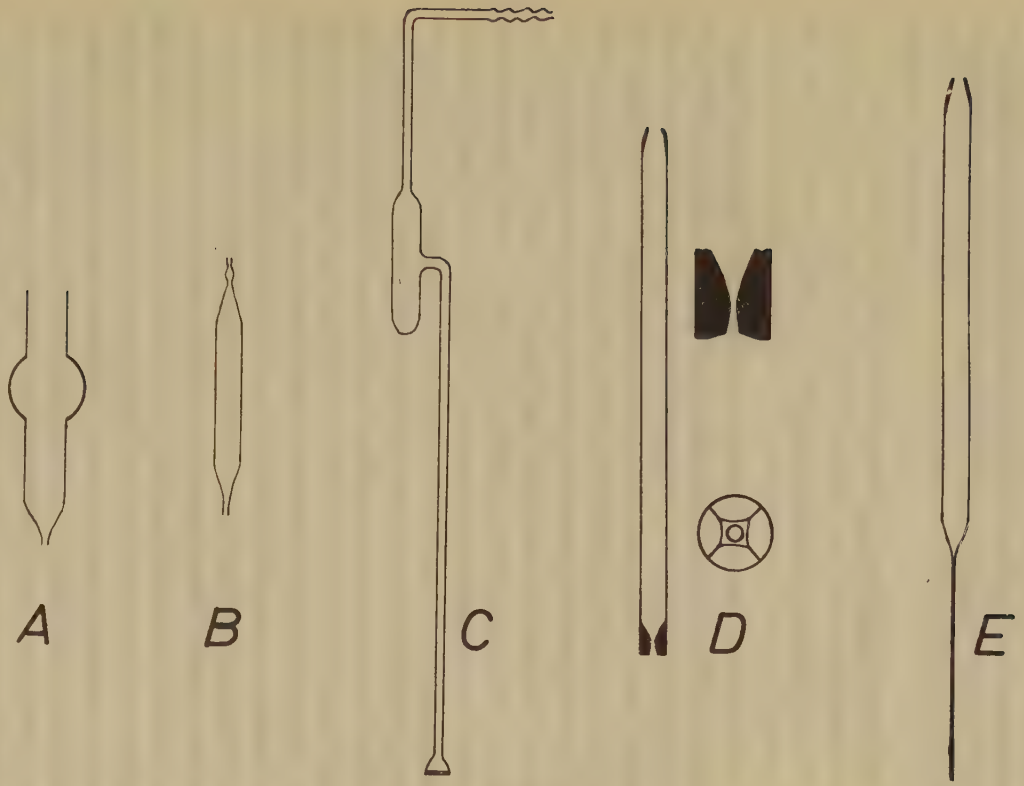


Abbildung 8

vorsichtiges Hineinblasen aus der Kapillare eine Luftblase austreten läßt. Die in die Pipette eingesogene Lösung wird wieder in einem Wägegläschen zur Wägung gebracht. Bei Temperaturabweichungen der Lösungen von der Zimmertemperatur wurde vor der Wägung selbstverständlich der Temperaturausgleich abgewartet.

## II. Analysenmethoden

### 1. Die Calciumbestimmung

Da für die Untersuchungen der Systeme Calciumbromid-Wasser und Calciumjodid-Wasser eine sehr große Anzahl von Calcium-Bestimmungen durchgeführt werden mußte, war es notwendig, für das Calcium eine Bestimmungsmethode zu wählen, die ein einfaches, schnelles, aber dennoch sehr genaues Arbeiten erlaubte. Einen Überblick über die Bestimmungsmethoden für das Calcium gibt das Handb. d. anal. Chemie (27). Von den Fällungmethoden empfiehlt sich die Fällung des Calciums als Calciumoxalat nach W. B i l t z (28) wegen ihrer Einfachheit und wegen der besonders geringen Löslichkeit des Calciumoxalates. Nach der Ausfällung des Calciums als Oxalat stehen für die Wägung verschiedene Methoden zur Auswahl. Nach B r u n c k (29) läßt sich das bei der Fällung des Calciums als Oxalat entstehende $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ als solches zur Wägung bringen. Es wird nach Vortrocknung bei 60 - 70° C oder Waschen mit absolutem Alkohol und Äther eine Stunde bei 105 - 110° C im Trockenschrank getrocknet. Auch von W. B i l t z (28) wird das $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ als Form für die Wägung angegeben. Üblicher ist die Wägung nach Überführung des als Oxalat ausgefällten Calciums in das Carbonat. Sie ist der Wägung als Calciumoxid vorzuziehen, da das Calciumoxid aus der Luft leicht $CO_2$ aufnimmt. Zur Überführung des Oxalates in das Carbonat wird das Oxalat nach W. B i l t z (28) auf 450 - 500° C erhitzt. Dabei erfolgt die Umwandlung quantitativ. Eine weitere Wägungsform ist die als Calciumsulfat. Sie wird von vielen Autoren als die genaueste angesehen. Nach einer Vorschrift von L. M o s e r und F. L i s t (30) wird das zunächst durch Erhitzen des Oxalates gebildete Calcium-

carbonat mit 1 - 2 g eines Gemisches aus 3 Gewichtsteilen Ammoniumchlorid und 1 Gewichtsteil Ammoniumsulfat in einem Porzellantiegel innig vermischt. Die Ammoniumsalze werden dann langsam im Luftbad abgeraucht und der Tiegel danach eine Zeitlang auf schwache Rotglut erhitzt. Nach Wiederholung dieser Operation mit 1 g Gemisch wird zumeist Gewichtskonstanz erreicht.

Als schnellere Bestimmungsmöglichkeiten stehen zur Verfügung die Titration des Oxalates mit Kaliumpermanganat und die direkte Titration des Calciums mit dem unter der Firmenbezeichnung Titriplex III bekannten Dinatriumsalz der Äthylendiamin-tetraessigsäure. Der Titration mit Kaliumpermanganat hat eine Fällung als Oxalat vorauszugehen. Dabei ist das Auswaschen des überschüssigen Ammoniumoxalates mit Schwierigkeiten verbunden. Die einfachste und schnellste Methode ist die komplexometrische Bestimmung des Calciums [G. S c h w a r z e n b a c h , Die komplexometrische Titration (31)] . Da der ausschlaggebende Gesichtspunkt für die Calcium-Bestimmung nicht die Schnelligkeit, sondern die Genauigkeit der zur Anwendung kommenden Methode war, wurde von mir die komplexometrische Titration auf ihre Genauigkeit geprüft durch Vergleich mit den oben angeführten gravimetrischen Methoden. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2. Zur Calcium-Bestimmung wurden je 25 ml zweier Calciumchlorid-Lösungen von genau bekanntem Gehalt genommen. Der Gehalt der Lösung 1 betrug 49,57 mg Ca in 25 ml und der der Lösung 2 47,88 mg Ca in 25 ml. Die Reihen 1 - 4 in Tab. 2 geben die gravimetrischen Werte wieder und Reihe 5 die komplexometrischen Werte. Die Fällungsform ist bei allen gravimetrischen Bestimmungen das Calciumoxalat. Die Wägung geschah bei den Versuchen der Reihe 1 als $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ nach B r u n c k , in der Reihe 2 als $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ nach B i l t z , in der Reihe 3 als $CaCO_3$ nach B i l t z und in der Reihe 4 als $CaSO_4$ nach M o s e r und L i s t . In den Spalten 1 und 5 sind die Auswaagen in g angegeben bzw. für Reihe 5 die verbrauchte Menge n/10-Titriplex in ml. In Spalte 2 und 6 sind die daraus berechneten Mengen an Calcium in mg angegeben und in Spalte 3 und 7 die sich daraus ergebenden Mittelwerte. In Spalte 4 und 8 sind die Abweichungen von dem Gehalt der

Tabelle 2

Vergleich der oben angeführten Ca-Bestimmungsmethoden

| | Lösung 1: 49,57 mg Ca | | | | Lösung 2: 47,88 mg Ca | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1<br>Ausw.<br>g | 2<br>Ca<br>mg | 3<br>Ca<br>mg | 4<br>Abw.<br>% | 5<br>Ausw.<br>g | 6<br>Ca<br>mg | 7<br>Ca<br>mg | 8<br>Abw.<br>% |
| 1. | 0,1828<br>0,1832 | 50,15<br>50,25 | 50,20 | +1,27 | 0,1761<br>0,1766<br>0,1763 | 48,31<br>48,44<br>48,36 | 48,39 | +1,07 |
| 2. | 0,1822<br>0,1822 | 49,98<br>49,98 | 49,98 | +0,83 | 0,1761<br>0,1763<br>0,1759 | 48,31<br>48,36<br>48,25 | 48,31 | +0,80 |
| 3. | 0,1238<br>0,1239<br>0,1238 | 49,57<br>49,61<br>49,57 | 49,58 | +0,02 | 0,1197<br>0,1195<br>0,1196 | 47,93<br>47,85<br>47,89 | 47,89 | +0,02 |
| 4. | 0,1701<br>0,1700<br>0,1699 | 50,08<br>50,05<br>50,02 | 50,05 | +0,97 | 0,1644<br>0,1641<br>0,1642 | 48,40<br>48,31<br>48,43 | 48,35 | +0,98 |
| 5. | 12,35<br>12,39<br>12,37 | 49,53<br>49,65<br>49,57 | 49,58 | +0,02 | 11,94<br>11,95<br>11,93 | 47,86<br>47,90<br>47,82 | 47,86 | -0,04 |

Lösung 1 bzw. 2 in Prozent angeführt. Aus diesen Werten ist zu ersehen, daß die Bestimmung des Calciums als $CaCO_3$ nach B i l t z und die komplexometrische Titration die besten Werte liefern. Die Abweichungen liegen weit unter einem Promille. Da beide Methoden gleich gute Werte liefern, wurde für die Bestimmung des Calciums in dieser Arbeit die schneller arbeitende komplexometrische Bestimmung angewendet. Die Bestimmung wurde nach einer in einer Schrift von E. M e r c k (45) angegebenen Methode durchgeführt.

Das zu analysierende Calciumsalz (Bromid oder Jodid) wird in 100 - 150 ml Wasser gelöst. Als Indikator finden die von der Firma E. M e r c k gelieferten Indikator-Puffertabletten zur Härte-Bestimmung des Wassers Anwendung. Eine

Tablette wird in der verdünnten Lösung gelöst und die dadurch gelb gefärbte Lösung mit etwa 5 ml konzentrierter Ammoniaklösung versetzt. Die Farbe schlägt dabei von gelb nach rot um. Danach wird solange n/10-Titriplex-Lösung zugesetzt, bis der Farbumschlag von rot nach grün erfolgt. Die Titerstellung der n/10-Titriplex-Lösung erfolgt am besten gegen eine genau ausgewogene Menge Zink p.a. Die Titration des Zinks erfolgt in ganz analoger Weise wie die des Calciums. Für die Titrationen wurde eine amtlich geeichte 50ml-Bürette mit 0,1-ml-Teilung verwendet.

Bei den Titrationen des Calciumjodides stellte es sich heraus, daß schon Spuren von freiem Jod (unter 1 ‰), die durch Oxydation durch den Luftsauerstoff entstehen (besonders in HJ-haltigen Lösungen), den Farbumschlag des Indikators beeinträchtigen. Das freie Jod konnte jedoch durch Zugabe von 1 - 3 Tropfen einer n/10-Natriumthiosulfat-Lösung entfernt werden, ohne daß die nun vorhandenen Spuren von Natriumthiosulfat die Titration beeinflußten.

2. Die Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure-Bestimmung

Die Bestimmung der Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure erfolgte durch Titration mit einer n/100-KOH-Lösung aus einer Bürette, die eine 0,02-ml-Teilung hatte. Als Indikator diente Tashiro, das von violettrot über farblos nach grün umschlägt. In der nach grün umschlagenden Lösung konnte anschließend die Calcium-Bestimmung vorgenommen werden, da es sich erwies, daß der Indikator die Calcium-Bestimmung nicht beeinträchtigte.

3. Die Bromid- bzw. Jodid-Bestimmung

Die für einige Untersuchungen notwendige Bestimmung des Bromid- bzw. Jodidgehaltes erfolgte gravimetrisch durch Fällen mit Silbernitrat als Silberbromid bzw. - jodid nach bekannter Methode in salpetersaurer Lösung. Die Bromid- und Jodid-Bestimmungen waren vor allem für die Untersuchung der Ausgangssubstanzen erforderlich.

## 4. Die Bodenkörperbestimmungen

Die Bestimmung der Zusammensetzung der als Bodenkörper mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden Hydrate erfolgte nach drei Methoden. Erstens durch indirekte Analyse nach Schreinemaker, zweitens durch Aufnahme von Röntgendiagrammen und drittens durch direkte Analyse der auf der Glasfritte abgesaugten Kristalle.

Die von Schreinemaker (24) eingeführte und von Bodländer (23) und Weitz (25) weiter ausgestaltete Methode der indirekten Analyse ermöglicht die Bestimmung der Zusammensetzung des Bodenkörpers in einer gesättigten Lösung. Es ist nicht immer möglich, den Bodenkörper, der mit einer gesättigten Lösung im Gleichgewicht steht, zu isolieren, ohne daß er dabei eine Änderung in seiner Zusammensetzung erfährt. Bei der indirekten Analyse nach Schreinemaker setzt man der Lösung, bevor der Bodenkörper auskristallisiert, eine sogenannte Kennsubstanz zu, d.h. einen Stoff, der unter den gegebenen Bedingungen nicht ausfällt und nicht in das Kristallgitter des Bodenkörpers eingebaut wird. Nachdem der Bodenkörper auskristallisiert ist und sich das Gleichgewicht eingestellt hat, bestimmt man einmal die Zusammensetzung der Mutterlauge M und dann die Zusammensetzung eines Gemenges G aus Mutterlauge und Bodenkörper. Aus diesen Werten kann man dann die Zusammensetzung des Bodenkörpers rechnerisch oder graphisch ermitteln. Als Kennsubstanz für die Systeme Calciumbromid-Wasser und Calciumjodid-Wasser wurden Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure verwendet. Von ihnen ist aus den Angaben in der Literatur zu entnehmen, daß sie in das Gitter der Hydrate von Calciumbromid und Calciumjodid nicht eingebaut werden. Die Brom- bzw. Jodwasserstoffsäure wurde in Form einer wässerigen Lösung zugesetzt. Die Zugabe erfolgte immer gleich zu Beginn des Versuches. Die Auswertung der Ergebnisse wurde in dieser Arbeit auf rechnerischem Wege durchgeführt. Durch die Analyse findet man die Zusammensetzung der Mutterlauge zu w g $H_2O$, c g $CaBr_2$ bzw. $CaJ_2$ und s g HBr bzw. HJ. In einem bestimmten Anteil des Gemenges werden gefunden w' g $H_2O$, c' g $CaBr_2$ bzw. $CaJ_2$ und s' g HBr bzw. HJ. Aus s' und s läßt sich ermitteln, wieviel

Mutterlauge in dem untersuchten Anteil des Gemenges enthalten ist. Die in dieser Mutterlauge enthaltenen Mengen an $H_2O$ und $CaBr_2$ bzw. $CaJ_2$ müssen von den für die Zusammensetzung des untersuchten Gemenges gefundenen Mengen an $H_2O$ und $CaBr_2$ bzw. $CaJ_2$ abgezogen werden. Die den s' g HBr bzw. HJ entsprechenden Mengen $H_2O$ und $CaBr_2$ bzw. $CaJ_2$ sind:

$$w \frac{s'}{s} \qquad \text{und} \qquad c \frac{s'}{s}$$

Daraus folgt für die Menge $H_2O$ und $CaBr_2$ bzw. $CaJ_2$ in den Kristallen des Bodenkörpers:

$$W' = w' - w \frac{s'}{s} \qquad \text{und} \qquad C' = c' - c \frac{s'}{s}$$

Die Werte W' und C' sind noch in Mol umzurechnen. Dann ergibt der Quotient $\frac{W}{C}$ die Zusammensetzung des Hydrates an. Werte zu diesen Berechnungen finden sich im Ergebnisteil der Arbeit.

Bei der Aufnahme von Röntgendiagrammen mußte die starke Hygroskopizität der Hydrate berücksichtigt werden. Die Glaskapillaren, in denen das Kristallpulver für die Aufnahme auf den Kopf der Kamera gebracht wurde, konnten nicht zugeschmolzen werden, da hierbei auch die Hydrate zum Schmelzen kamen. Daher erfolgte bei den Filmaufnahmen der Abschluß gegen die Luftfeuchtigkeit durch Füllen der Kapillaren mit Petroleum. Genauere Aufnahmen, die auch zur Messung der Intensitäten der Röntgenreflexe dienten, wurden mittels eines Zählrohrgoniometers mit Schreibgerät gemacht. In diesem Falle wurde das zu untersuchende Kristallpulver vor der Luftfeuchtigkeit folgendermaßen geschützt. Bei einem Eisenblock mit einer durchgehenden konischen Bohrung wurde das engere Ende der Bohrung mit Tesafilm verschlossen. Dann wurde das Kristallpulver eingefüllt und mit einem passenden Korkstopfen festgepreßt, indem man die Tesafilmseite auf eine glatte Unterlage legte. Das Kristallpulver ist dann zwischen Tesafilm und dem Kork luftdicht eingeschlossen. Der Tesafilm macht sich bei der Aufnahme nur im Untergrund bemerkbar. Die Ausmessung der Aufnahmen wurde mit einem Lineal vorgenommen und die gefundenen Abstände der Röntgenreflexe in Winkelgrade

umgerechnet. Bei den Goniometeraufnahmen ist die Intensität der einzelnen Reflexe durch den Inhalt der von den Reflexen umschriebenen Fläche gegeben. Dieser Inhalt wurde annähernd bestimmt, indem zwischen dem Maximum des Reflexes und dem Untergrund der Aufnahme ein Dreieck eingezeichnet wurde, das ungefähr dem Ausmaße des Reflexes entsprach und dessen Inhalt bestimmt wurde. Diese Röntgenaufnahmen dienten außer zur Strukturbestimmung auch zur Identifizierung der Hydrate beim Calciumbromid, wenn ohne Zusatz von Bromwasserstoffsäure gearbeitet wurde.

In einigen Fällen, in denen es gelang, die Hydrate weitgehend von der Mutterlauge zu befreien, wurde die Zusammensetzung des Bodenkörpers durch direkte Analyse ermittelt. Dies war hauptsächlich beim 4-Hydrat des Calciumbromids der Fall.

## III. Ausgangssubstanzen

### 1. Das Calciumbromid

Das Calciumbromid wurde für die Versuche dieser Arbeit von mir selbst dargestellt. Dabei wurde von der Umsetzung äquivalenter Mengen an $CaCO_3$ und HBr ausgegangen, die beide als p.a.-Substanzen im Handel erhältlich sind. Die abgewogene Menge an $CaCO_3$ wurde in HBr eingetragen. Die Umsetzung zwischen dem $CaCO_3$ und dem HBr ist vollständig, wenn die Lösung einen $p_H$-Wert von etwa 5 zeigt. Die Bestimmung des $p_H$-Wertes erfolgte mit Indikatorpapier. Die so erhaltene wässerige Lösung wurde auf einem Wasserbad soweit wie möglich eingedampft. Hierbei trat eine Verfärbung der Lösung von schwachem Rosa bis zu schwachem Braun ein. Freies Brom konnte aber in der Lösung nicht nachgewiesen werden. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einer festen weißen Masse. Die Analyse ergab die in Tab. 3 (Nr. 1) angegebene Zusammensetzung von 4,85 Mol $H_2O$ auf 1 Mol $CaBr_2$. Die einzelnen Spalten der Tab. 3 haben folgende Bedeutung: Spalte 1 gibt die Einwaage in g Substanz für 250 ml Lösung an, Spalte 2 die verbrauchten ml n/10-Titriplex-Lösung für 25 ml der Lösung, Spalte 3 die daraus berechnete Menge $CaBr_2$ in g für

250 ml, Spalte 4 die Auswaage an AgBr in g für 25 ml, Spalte 5 die aus den Werten von Spalte 4 für 250 ml Lösung berechnete Menge an $CaBr_2$ in g, Spalte 6 die in der Einwaage enthaltene Menge $H_2O$ in g, die sich aus der Differenz der Werte von Spalte 3 und 5 gegenüber denen von Spalte 1 ergibt, und Spalte 7 das molare Verhältnis von $CaBr_2$ zu $H_2O$.

Tabelle 3
Analysendaten zur $CaBr_2$-Darstellung

| | 1<br>Subst.<br>g | 2<br>n/10-T<br>ml | 3<br>$CaBr_2$<br>g | 4<br>AgBr<br>g | 5<br>$CaBr_2$<br>g | 6<br>$H_2O$<br>g | 7<br>Mol-<br>Verh. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 3,8143 | 13,28 | 2,6547 | 0,4988 | 2,6547 | 1,1596 | 1 : 4,85 |
| | 4,4924 | 15,65 | 3,1280 | 0,5877 | 3,1279 | 1,3644 | 1 : 4,84 |
| 2. | 2,6514 | 12,14 | 2,4279 | 0,4562 | 2,4281 | 0,2235 | 1 : 1,02 |
| 3. | 2,6010 | 12,85 | 2,5679 | 0,4824 | 2,5677 | 0,0331 | 1 : 0,15 |
| 4. | 2,6114 | 12,87 | 2,5740 | 0,4836 | 2,5737 | 0,0375 | 1 : 0,17 |
| 5. | 2,5556 | 12,69 | 2,5367 | 0,4766 | 2,5366 | 0,0189 | 1 : 0,12 |
| 6. | 2,4459 | 12,10 | 2,4196 | 0,4546 | 2,4194 | 0,0321 | 1 : 0,15 |

Mit dem auf diesem Wege erhaltenen kristallwasserhaltigen Calciumbromid konnte nur Lösung bis zu einer Konzentration von etwa 69 Gew.-% $CaBr_2$ untersucht werden. Für Lösungen höherer Konzentration mußte das Präparat weiter entwässert werden.

Angaben über die Darstellung von wasserfreiem Calciumbromid finden sich sehr zahlreich in der Literatur, so z.B. bei T.W. R i c h a r d s und O. H ö n i g s c h m i d (32). G.P. B a x t e r und R.D. W a r r e n (33) nehmen die Einengung der Lösung im Vakuum in einer Platinschale bis zur Trockene vor und bringen das erhaltene Produkt dann vorsichtig in einer inerten Gasatmosphäre zum Schmelzen. Nach A.B. H a r t und J.R. P a r t i n g t o n (34) erfolgt die Darstellung des $CaBr_2$ aus $CaCO_3$ und HBr mit einem großen Überschuß an HBr, der dann mit Ammoniak neutralisiert wird. Die

Lösung von $CaBr_2$ und $NH_4Br$ wird auf dem Wasserbad eingedampft, danach fein gemahlen und in einem Ofen auf 150° C erhitzt. Die weitere Behandlung erfolgt dann in einem sehr trockenen Stickstoffstrom in einer Platin- oder Porzellanschale. Über die hierbei angewendeten Temperaturen machen die Autoren keine Angaben. J. K e n d a l l , E.D. C r i t t e n d e n und H.K. M i l l e r (35) zersetzten das 6-Hydrat des $CaBr_2$ vorsichtig durch langsames Erwärmen und erhielten so ein Produkt, das sie, nachdem es noch bei 120° C getrocknet worden war, in einem Pyrextiegel schmolzen, um alles Wasser zu entfernen. Die zitierten Autoren zielten fast alle darauf hin, ein völlig wasserfreies und absolut reines $CaBr_2$ für Molekular- und Atomgewichtsbestimmungen zu bekommen.

Von mir wurde auf die zuletzt zitierte Arbeit zurückgegriffen. Die zunächst durch Eindampfen auf dem Wasserbad erhaltene Lösung wurde in einem Trockenschrank mehrere Tage lang erhitzt, wobei die Temperatur allmählich von 80° auf 200° C gesteigert wurde. Die sich dabei an der Oberfläche bildende Salzkruste wurde von Zeit zu Zeit zerstoßen. Die Analyse ergab einen Wassergehalt von 1,02 Mol $H_2O$ auf 1 Mol $CaBr_2$ (s. Tab. 3, Reihe 2). Daraufhin wurde die Entwässrung fortgesetzt unter Steigerung der Endtemperatur bis auf 240° C. Die erneute Analyse ergab die in Reihe 3 der Tab. 3 angegebenen Werte. Das so erhaltene $CaBr_2$ war eine feste, weiße Masse, die sich leicht pulverisieren ließ. Die Auflösung in Wasser erfolgte unter großer Wärmeentwicklung. Die erhaltene klare Lösung reagierte neutral, ein Beweis dafür, daß sich das $CaBr_2$ bei der Entwässerung an der Luft nicht zersetzt hatte, da das sich dabei bildende CaO sonst eine basische Reaktion hätte hervorrufen müssen. Die Reihen 4 - 6 der Tab. 3 geben die Analysendaten von drei weiteren Präparaten an, die nach dem gleichen Verfahren entwässert wurden. Bemerkenswert ist die sehr gute Übereinstimmung der aus der Calcium-Bestimmung und der aus der Bromid-Bestimmung berechneten $CaBr_2$-Werte. Sie bestätigt den aus der neutralen Reaktion der Lösung gezogenen Schluß, daß bis zu Temperaturen von etwa 250° C das $CaBr_2$ keine Zersetzung erleidet, wenn man es langsam genug entwässert. Dies ist deswegen von Bedeutung, weil hiernach darauf verzichtet werden konnte, für die Bestimmung

der Löslichkeit sowohl eine Calcium-Titration als auch eine Bromid-Fällung vorzunehmen. Die Berechnung der $CaBr_2$ Mengen in der Lösung erfolgte demgemäß lediglich aus den durch Titration gefundenen Ca-Werten.

2. Das Calciumjodid

Für die Darstellung des $CaJ_2$ wurde zunächst die gleiche Methode wie beim $CaBr_2$, nämlich die Umsetzung von $CaCO_3$ mit einer äquivalenten Menge HJ angewendet. Da sich HJ auch bei Aufbewahrung in braunen, mit paraffinierten Stopfen verschlossenen Flaschen etwas unter Jodausscheidung zersetzt, mußte das ausgeschiedene Jod vor der Umsetzung mit $CaCO_3$ entfernt werden. Dies geschah durch Schütteln mit etwas Queck-

Tabelle 4
Analysendaten zur $CaJ_2$-Darstellung

| | 1<br>Subst.<br>g | 2<br>n/10-T<br>ml | 3<br>$CaJ_2$<br>g | 4<br>AgJ<br>g | 5<br>$CaJ_2$<br>g | 6<br>$H_2O$<br>g | 7<br>Mol-<br>Verh. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,4170 | 10,30 | 0,3028 | - | - | 0,1142 | 1 : 6,15 |
| 1. | 0,7408 | 18,39 | 0,5405 | - | - | 0,2003 | 1 : 6,05 |
| | 0,5248 | 12,98 | 0,3814 | - | - | 0,1434 | 1 : 6,13 |
| | 0,2807 | - | - | 0,3636 | 0,2270 | 0,0537 | 1 : 3,86 |
| | 0,3163 | - | - | 0,4090 | 0,2560 | 0,0603 | 1 : 3,84 |
| | 0,3518 | - | - | 0,4545 | 0,2845 | 0,0673 | 1 : 3,86 |
| 2. | 0,4318 | 11,81 | 0,3470 | - | - | 0,0848 | 1 : 3,99 |
| | 0,4657 | 12,72 | 0,3739 | - | - | 0,0918 | 1 : 4,01 |
| | 0,4234 | 11,58 | 0,3403 | - | - | 0,0831 | 1 : 3,98 |
| | 0,4828 | 16,09 | 0,4729 | - | - | 0,0099 | 1 : 0,34 |
| | 0,3808 | 12,69 | 0,3731 | - | - | 0,0077 | 1 : 0,34 |
| 3. | 0,1857 | - | - | 0,2903 | 0,1817 | 0,0040 | 1 : 0,36 |
| | 0,2057 | - | - | 0,3212 | 0,2010 | 0,0047 | 1 : 0,38 |

silber. Da sich bei der Umsetzung von $CaCO_3$ mit HJ $CO_2$ entwickelt, wurde erwartet, daß dieses $CO_2$ ein Schutzgas über

dem Becherglas, in dem die Umsetzung vorgenommen wurde, bilden würde, und so eine weitere Zersetzung von HJ bzw. von gebildetem $CaJ_2$ durch Oxydation vermieden würde. Dies war aber nicht der Fall; vielmehr färbte sich die Lösung während der Umsetzung wieder braungelb. Daher wurde, nachdem die Umsetzung bei einem $p_H$-Wert der Lösung von 5 beendet war, die Lösung erneut mit Quecksilber durchgeschüttelt. Die nun farblose Lösung wurde auf einem Wasserbad soweit wie möglich eingedampft. Dabei färbte sich die Lösung dunkelbraun. Beim Erkalten bildete sich eine dunkelbraune Kristallmasse, deren Analyse, wie aus Tab. 4, Reihe 1, zu entnehmen ist, auf 1 Mol $CaJ_2$ 6,11 Mol $H_2O$ ergab. Die einzelnen Spalten in Tab. 4 haben die gleiche Bedeutung wie in Tab. 3. Die Lösung dieser dunkelbraunen Kristallmasse in Wasser zeigte wieder einen $p_H$-Wert von 5. Daraus ist zu schließen, daß während des Eindampfens keine Hydrolyse stattgefunden hatte. Für die Beseitigung des freien Jods in der Lösung vor der Titration wurde jeweils nur ein Tröpfchen n/10-Natriumthiosulfat-Lösung verbraucht. Daraus ergibt sich mit den Einwaagen in Tab. 4, Reihe 1, ein Gehalt von unter 1 ‰ Jod in der dunkelbraunen Kristallmasse. Da hiernach nur eine ganz geringfügige Zersetzung unter Jodausscheidung eingetreten war, konnte auf eine Bestimmung des Jodidgehaltes verzichtet werden. Um die Zersetzung vollständig auszuschließen, wäre ein Arbeiten in inerter Gasatmosphäre notwendig gewesen.

Mit dem so dargestellten wasserhaltigen Calciumjodid konnten nur Untersuchungen bis zu einer Konzentration von etwa 73 Gew.-% $CaJ_2$ vorgenommen werden. Für Löslichkeitsbestimmungen bei höheren Konzentrationen war eine weitere Entwässerung notwendig. Da sich das $CaJ_2$ bei höheren Temperaturen wesentlich leichter zersetzt als $CaBr_2$ und das beim Eindampfen bereits gebildete freie Jod die Zersetzung noch beschleunigt, mußte die Entwässerung an einem völlig jodfreien Produkt ausgeführt werden. Ein solches stand in Form eines von der Firma R i e d e l d e H a e n gelieferten Calciumjodids der Reinheit Erg.B 6 zur Verfügung. Dieses Calciumjodid ist ein lockeres, völlig weißes Kristallpulver, das in wässeriger Lösung neutral reagiert und in dem sich kein freies Jod nachweisen ließ. Die Analysenergebnisse die-

ses Calciumjodides sind in Tab. 4, Reihe 2, aufgeführt. Wie aus ihnen zu ersehen ist, lag die Zusammensetzung in der Nähe des 4-Hydrates. Dieses Ergebnis wurde auch bei weiteren Präparaten der Firma R i e d e l d e H a e n gefunden. Die Werte aus der Jodid- und Calciumbestimmung weichen etwas von einander ab. Das Verhältnis von Calcium zu Jod in der Verbindung $CaJ_2$ muß theoretisch den Wert 1:2,000 ergeben. Berechnet man diesen Wert, unter der Annahme, daß es sich bei den Präparaten um das reine 4-Hydrat handelt, aus den Werten der Jodid-Bestimmungen in der Tab. 4, Reihe 2, bzw. aus den Werten der Calcium-Bestimmungen in der Tab. 4, Reihe 2, so erhält man die Verhältnisse 1:2,013 bzw. 1:1,999. Es ergibt sich also ein Mittelwert von 1:2,006, der einer Abweichung vom theoretischen Wert um +0,3 % entspricht. Das von der Firma R i e d e l d e H a e n gelieferte Calciumjodid war also von befriedigender Reinheit, um als Ausgangsmaterial für die Entwässerung verwendet werden zu können.

Für die Entwässerung des Calciumjodids sind in der Literatur auch wieder zahlreiche Angaben zu finden. Allgemein wird die Entwässerung als schwierig hingestellt, da das $CaJ_2$ in der Hitze leicht vom Luftsauerstoff oxydiert wird. H. S p i n d l e r (36) erhielt wasserfreies Calciumjodid als weißes lockeres Pulver durch Erhitzen eines kristallwasserhaltigen Produktes im Vakuum. Nach A. G u n t z und H. B a s s e t t (37) bildet sich beim Erhitzen der wasserhaltigen Verbindung im Wasserstoffstrom ein gelbbraunes Produkt, in dem sich durch Zersetzung gebildetes CaO in Spuren nachweisen ließ. G.F. H ü t t i g (38) nahm die Entwässerung in einem Porzellantiegel vor, indem er ein Gemisch aus gleichen Teilen wasserhaltigem $CaJ_2$ und $NH_4J$ zwischen eine untere und obere Schicht aus reinem $NH_4J$ brachte und es langsam in einem trockenen, sauerstofffreien Stickstoffstrom schließlich zehn Minuten auf Rotglut erhitzte, ohne daß es schmolz. Ähnlich arbeiten W. K l e m m , W. T i l k und S. v. M ü l l e n h e i m (39). Sie erhitzten wasserhaltiges Calciumjodid im Gemisch mit $NH_4J$ in einem HJ-Strom im Quarzgefäß unter allmählicher Temperatursteigerung bis zum Schluß auf 750° C, wobei das wasserfreie Calciumjodid schmolz. Das so erhältliche Produkt soll gut kristallisiert sein, teilweise mit einer

schwachen Rosafärbung. In Wasser ist es klar löslich. Die Zusammensetzung der erhaltenen Präparate wird mit Ca : J = 1 : 1,94 und 1 : 1,99 angegeben. In einer Arbeit von W. Œ c h s n e r , d e C o n i n c k und A. R a y n a u d (40) wird Calciumoxalat in Mischung mit einem Überschuß an Jod unter sehr allmählicher Temperatursteigerung erhitzt. Bei Dunkelrotglut setzt die Reaktion ein, die nach folgender Gleichung verläuft: $CaC_2O_4 + 2J = CaJ_2 + 2CO_2$. Angaben über die Ausbeute und die Reinheit des Produktes werden von diesen Autoren nicht gemacht. H. B l u m (41) entwässert ein Calciumjodid von der Firma R i e d e l d e H a e n im trockenen, sauerstofffreien Stickstoffstrom vollständig und erhitzt es bis zum beginnenden Schmelzen. Das Endprodukt löst sich klar in Wasser. Als Analyse des Produktes wird ein gefundener Wert von 0,1545 g J gegenüber dem berechneten von 0,1557 g J angegeben. Das entspricht einer Abweichung von -0,8 %.

Ich nahm die Entwässerung des Calciumjodids in Anlehnung an diese Arbeit von H. B l u m vor. Das zu entwässernde Calciumjodid befand sich in einem Erlenmeyerkolben, der mit einem Schliffstopfen verschlossen wurde, durch den ein Glasrohr bis etwa 2 cm über den Boden führte. Ein zweites Glasrohr, das zur Kapillare ausgezogen war, um ein Eindringen von Luft von außen zu erschweren, ging oben von dem Schliffstopfen ab. Durch das auf den Boden reichende Glasrohr wurde ein trockener, sauerstofffreier Stickstoffstrom geleitet. Der Stickstoff stammte aus einer Bombe und wurde durch einen F r i c k e schen Kupferturm (42) geschickt, um ihn völlig von Sauerstoff zu befreien. Die Trocknung des Stickstoffs fand danach in einem mit Natronkalk gefüllten Trockenturm statt. Der Erlenmeyerkolben wurde in einem S i m o n - M ü l l e r - Ofen erhitzt. Im Verlaufe von etwa sechs Stunden wurde die Temperatur langsam von 100 auf 250° C gesteigert. Die Temperatur von 250° C, die nur kurze Zeit eingehalten wurde, erwies sich als zu hoch. Aus dem Erlenmeyerkolben entwichen Joddämpfe. Daher wurde der Versuch abgebrochen. Die erkaltete, schwach gelb gefärbte Masse löste sich in Wasser nicht klar auf. Es hinterblieb ein weißer Schleier. Die Reaktion der Lösung war stark basisch ($p_H$ 10 - 11). Daraus war zu schließen, daß das Produkt schon erhebliche Mengen CaO enthielt, die durch Zersetzung des Calcium-

jodids entstanden waren.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Temperatur im Verlaufe von 22 Stunden langsam von 100 auf 150° C gesteigert und dann längere Zeit bei 150° C gehalten. In diesem Falle wurden keine Joddämpfe bemerkt. Das erhaltene Produkt war ganz schwach gelb gefärbt. Die Analyse ergab die in Tab. 4, Reihe 3, angegebenen Werte. Das Verhältnis von $CaJ_2$ zu $H_2O$ entspricht im Mittel einem Gehalt von 97,88 Gew.-% $CaJ_2$. Die maximale Abweichung zwischen den durch Ca-Bestimmungen und den durch J-Bestimmungen gefundenen Werten beträgt 0,3 %, wobei die Werte der Ca-Bestimmungen höher liegen. Das deutet auf eine ganz geringe Zersetzung hin. In Wasser löste sich das pulverisierte Produkt klar auf. Die Reaktion der Lösung war ganz schwach basisch ($p_H$ 7 - 8 ). Für die Untersuchungen bei höheren Konzentrationen wurde dieses fast völlig entwässerte Calciumjodid, vermischt mit dem von der Firma R i e d e l d e H a e n bezogenen, verwendet.

## C. Versuchsergebnisse

### I. Das System Calciumbromid-Wasser

#### 1. Die Löslichkeitskurven

Für die Untersuchung des Bodenkörpers nach der indirekten Analysenmethode war, um brauchbare Ergebnisse zu erzielen, ein Zusatz von 1 - 5 Gew.-% HBr erforderlich. Bei einem geringeren Zusatz wurden die Ergebnisse zu ungenau. Theoretisch führt dieser Zusatz von HBr zu einer Verfälschung des Systems $CaBr_2/H_2O$; denn streng genommen liegt nun kein Zweikomponentensystem mehr vor sondern ein Dreikomponentensystem. Es war daher erforderlich festzustellen, wie sich der Zusatz von HBr praktisch auswirkt. Darum wurden über einen Teil des Existenzbereiches des 6-Hydrates, über den gesamten Bereich des 4-Hydrates und außerdem über einen Teil des 2-Hydrates Löslichkeitsbestimmungen zum Vergleich teils mit, teils ohne Zusatz von HBr vorgenommen. Die Menge des HBr-Zusatzes schwankte zwischen 1 und 5 Gew.-%. Der schwankende HBr-Gehalt rührt zum Teil davon her, daß verschiedene HBr-Mengen zugesetzt wurden, hauptsächlich aber davon, daß die konzentrierten Lösungen bei hohen Temperaturen nur noch geringe Mengen an HBr aufzunehmen vermochten. Ab etwa 130 - 140° C war ein HBr-Gehalt der Lösungen analytisch überhaupt nicht mehr festzustellen.

In den im folgenden Teil der Arbeit angegebenen Tabellen, die die Analysenwerte der Löslichkeitsbestimmungen wiedergeben, haben die Nummern der einzelnen Spalten folgende Bedeutung: Spalte 1 die fortlaufende Nummer der Versuche, Spalte 2 die Einwaagen an Lösung in g, Spalte 3 die auf den Titer 1,0000 umgerechneten ml an verbrauchter Titriplex III-Lösung. Die verwendete Titriplex III-Lösung war nicht genau n/10-normal. Ihr Titer wurde in der auf Seite 33 angegebenen Weise bestimmt. Unter der mit dem Handelsnamen Titriplex III bezeichneten Substanz ist das Dinatriumsalz de. Äthylendiamin-tetraessigsäure zu verstehen. Die Spalte 4 bedeutet die aus den Werten der Spalte 3 berechneten Mengen an $CaBr_2$ in g, Spalte 5 den $CaBr_2$-Gehalt der Lösung in Gew.-%, Spalte 6 den Mittelwert aus den in Spalte 5 angegebenen Einzelwerten, Spalte 7

die in der im Teil B der Arbeit angegebenen Weise korrigierten Temperaturen. In der Spalte 8 ist der Kürze halber die Zusammensetzung des mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht stehenden Bodenkörpers durch die Anzahl der Molekeln Wasser, die der Bodenkörper nach den späteren Untersuchungen enthält, eingetragen. Die Spalte 9 gibt die Art der Bodenkörperbestimmung an. Es bedeutet in dieser Spalte: Schr. = Bestimmung nach der indirekten Analysenmethode von S c h r e i n e m a k e r , Rö. = Röntgenaufnahme und anal. = Bestimmung durch direkte Analyse. Spalte 10 gibt die Menge an HBr in mg an, Spalte 11 besondere Bemerkungen und Spalte 12 die Zeit in Minuten, nach der die Probennahme erfolgte.

Für die exakte Bestimmung der Löslichkeit ist es Voraussetzung, daß sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und Bodenkörper eingestellt hat. Um nun nicht bei jeder Löslichkeitsbestimmung die Gleichgewichtseinstellung kontrollieren zu müssen, wurde bei einigen Versuchen die Zeit bestimmt, die für die Gleichgewichtseinstellung benötigt wird. Dies geschah bei +26,3° C, -33,7° C, -8,9° C und +45,0° C. Wie aus den Werten der Tab. 5 zu entnehmen ist, hatte sich das Gleichgewicht im Verlauf von 3 - 5 Stunden eingestellt. Diese Einstelldauer wurde bei allen Versuchen innegehalten.

Die Bestimmung der Eisabscheidungskurve, d.h. der Kurve, bei der die gesättigte $CaBr_2$-Lösung im Gleichgewicht mit Eis als Bodenkörper steht und die dem Kurvenast AB in Abb. 9 entspricht (s. Seite 47), erfolgte in dem in den Abbildungen 4 und 7 dargestellten einfachen Löslichkeitsgefäß. Ein Zusatz von HBr war in diesem Falle für die Bodenkörperbestimmung nicht erforderlich. Die Messungen wurde von 0° bis -68,8° C durchgeführt. Die Meßergebnisse finden sich in der Tab. 6. Die tiefste in der Tab. 6 angeführte Temperatur entspricht, wie aus den später angeführten Versuchen hervorgeht, ungefähr dem kryohydratischen Punkt. Der genaue Wert findet sich auf Seite 51.

Die Löslichkeit des bereits bekannten 6-Hydrates wurde zum Zwecke der Bodenkörperbestimmung zunächst mit einem Zusatz von HBr untersucht. Die Ergebnisse finden sich in der Tab. 7. In der Spalte 11 der Tabellen 7, 9 und 10 bedeutet

Tabelle 5

Bestimmung der Zeitdauer der Gleichgewichtseinstellung

| 1 | 2 Einw. g | 3 n/10-T ml | 4 $CaBr_2$ g | 5 $CaBr_2$ Gew.-% | 8 Mol $H_2O$ | 10 HBr mg | 11 Bemerkungen | 12 Zeit min |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,4164 | 11,67 | 0,2332 | 56,01 | 6 | | Gleichge- | 0 |
| 2 | 0,3989 | 11,47 | 0,2292 | 57,46 | 6 | | wichtsein- | 60 |
| 3 | 0,4806 | 14,15 | 0,2828 | 58,85 | 6 | | stellung von | 135 |
| 4 | 0,4179 | 12,42 | 0,2483 | 59,41 | 6 | | unten | 180 |
| 5 | 0,3850 | 11,47 | 0,2292 | 59,53 | 6 | | Temperatur | 240 |
| 6 | 0,4846 | 14,44 | 0,2886 | 59,56 | 6 | | 26,3° C | 300 |
| 1 | 0,3929 | 11,91 | 0,2381 | 60,62 | 6 | | Gleichgewichts- | 0 |
| 2 | 0,4498 | 13,41 | 0,2681 | 59,61 | 6 | | einstellung von | 60 |
| 3 | 0,5232 | 15,59 | 0,3116 | 59,56 | 6 | | oben Tempera- | 120 |
| 4 | 0,5029 | 14,98 | 0,2995 | 59,56 | 6 | | tur 26,3° C | 180 |
| 1 | 0,7456 | 19,55 | 0,3909 | 52,43 | 6 | | Gleichgewichts- | 0 |
| 2 | 0,3946 | 9,96 | 0,1990 | 50,43 | 6 | | einstellung von | 60 |
| 3 | 0,6157 | 15,50 | 0,3098 | 50,32 | 6 | | oben Tempera- | 120 |
| 4 | 0,5196 | 13,08 | 0,2614 | 50,31 | 6 | | tur -33,7° C | 180 |
| 1 | 0,3531 | 9,53 | 0,1904 | 55,78 | 6 | 11,7 | Gleichgewichts- | 0 |
| 2 | 0,5373 | 13,50 | 0,2698 | 51,94 | 6 | 17,8 | einstellung | 60 |
| 3 | 0,4554 | 11,68 | 0,2284 | 51,89 | 6 | 15,1 | von oben | 120 |
| 4 | 0,4849 | 12,16 | 0,2430 | 51,83 | 6 | 16,0 | Temperatur | 180 |
| 5 | 0,5810 | 14,56 | 0,2911 | 51,82 | 6 | 19,3 | -8,9° C | 240 |
| 1 | 0,5596 | 19,38 | 0,3874 | 70,49 | 4 | 10,0 | Gleichge- | 0 |
| 2 | 0,5811 | 19,24 | 0,3847 | 68,47 | 4 | 19,3 | wichtsein- | 60 |
| 3 | 0,3584 | 11,94 | 0,2387 | 68,30 | 4 | 8,9 | stellung von | 120 |
| 4 | 0,3804 | 12,52 | 0,2503 | 68,28 | 4 | 13,8 | oben | 180 |
| 5 | 0,3621 | 12,04 | 0,2406 | 68,24 | 4 | 9,5 | Temperatur | 240 |
| 6 | 0,4079 | 13,52 | 0,2702 | 68,14 | 4 | 11,3 | 45,0° C | 300 |
| 7 | 0,5142 | 17,25 | 0,3448 | 68,12 | 4 | | | 360 |

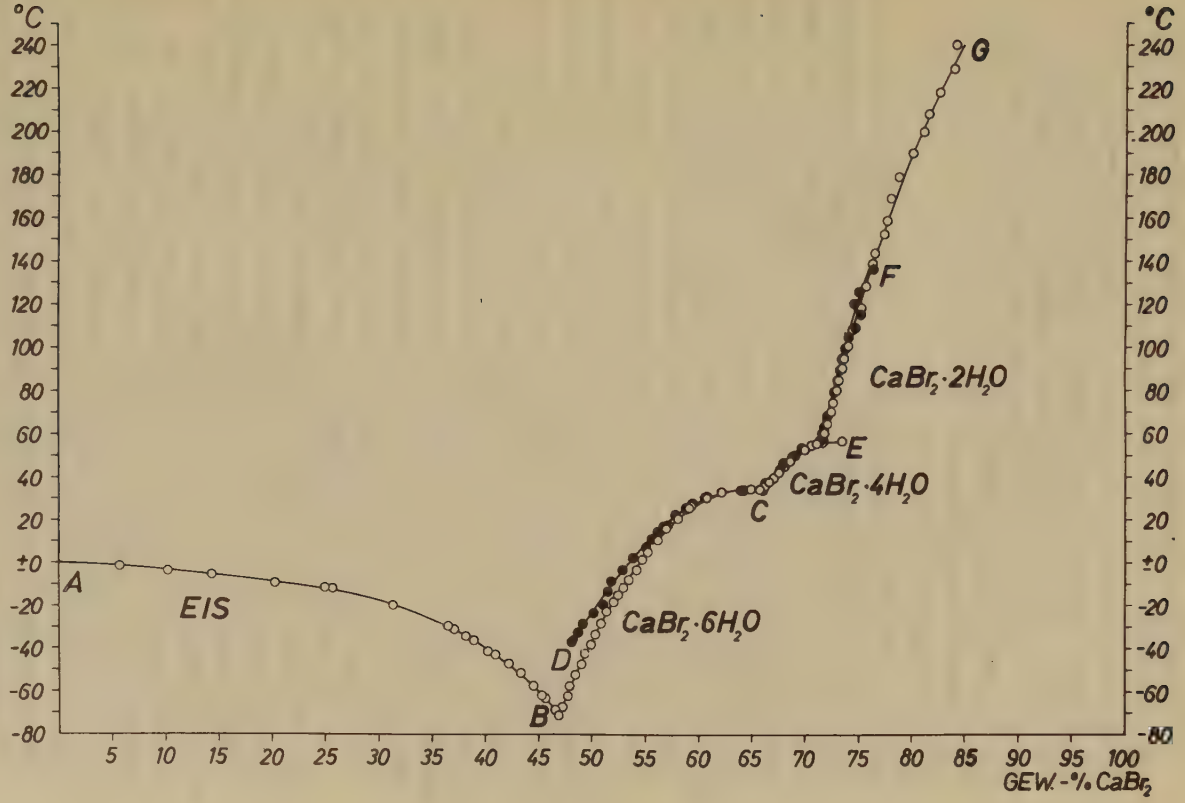
°C
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
±0
-20
-40
-60
-80
A
EIS
B
D
CaBr₂·6H₂O
C
CaBr₂·4H₂O
E
CaBr₂·2H₂O
F
G
5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100
GEW.-% CaBr₂

Abbildung 9

Tabelle 6

Löslichkeitsbestimmungen von 0 - 46,60 Gew.-% $CaBr_2$

| 1 | 2<br>Einw.<br>g | 3<br>n/10-T<br>ml | 4<br>$CaBr_2$<br>g | 5<br>$CaBr_2$<br>Gew.-% | 6<br>$CaBr_2$<br>Gew.-% | 7<br>Temp.<br>°C | 8<br>Boden-<br>körper |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4,5975 | 12,97 | 0,2593 | 5,64 | 5,66 | - 1,7 | Eis |
| | 5,3157 | 15,08 | 0,3014 | 5,67 | | | |
| 2 | 4,5400 | 23,01 | 0,4599 | 10,13 | 10,14 | - 3,8 | Eis |
| | 3,1754 | 16,12 | 0,3223 | 10,15 | | | |
| 3 | 2,5206 | 19,28 | 0,3854 | 15,29 | 15,27 | -5,4 | Eis |
| | 2,4400 | 18,61 | 0,3721 | 15,25 | | | |
| 4 | 1,1723 | 11,85 | 0,2368 | 20,20 | 20,19 | - 9,1 | Eis |
| | 1,4049 | 14,18 | 0,2835 | 20,18 | | | |
| 5 | 0,9667 | 12,04 | 0,2400 | 24,89 | 24,88 | -11,5 | Eis |
| | 1,2131 | 15,09 | 0,3017 | 24,87 | | | |
| 6 | 0,9446 | 12,10 | 0,2419 | 25,61 | 25,59 | -12,0 | Eis |
| | 1,1201 | 14,33 | 0,2864 | 25,57 | | | |
| 7 | 0,7803 | 12,21 | 0,2440 | 31,27 | 31,25 | -20,0 | Eis |
| | 0,8931 | 13,95 | 0,2789 | 31,23 | | | |
| 8 | 0,8007 | 14,59 | 0,2917 | 36,43 | 36,45 | -29,5 | Eis |
| | 0,7836 | 14,29 | 0,2857 | 36,46 | | | |
| 9 | 0,6667 | 12,35 | 0,2468 | 37,02 | 37,05 | -31,1 | Eis |
| | 0,8098 | 15,02 | 0,3002 | 37,07 | | | |
| 10 | 0,7354 | 14,03 | 0,2805 | 38,14 | 38,16 | -34,4 | Eis |
| | 0,6645 | 12,69 | 0,2537 | 38,18 | | | |
| 11 | 0,7367 | 14,32 | 0,2863 | 38,86 | 38,89 | -36,5 | Eis |
| | 0,6837 | 13,31 | 0,2661 | 38,92 | | | |
| 12 | 0,7410 | 14,90 | 0,2978 | 40,19 | 40,21 | -41,7 | Eis |
| | 0,7084 | 14,26 | 0,2850 | 40,23 | | | |
| 13 | 0,6757 | 13,82 | 0,2763 | 40,89 | 40,93 | -43,1 | Eis |
| | 0,7102 | 14,55 | 0,2909 | 40,96 | | | |
| 14 | 0,6228 | 13,16 | 0,2630 | 42,23 | 42,21 | -47,3 | Eis |
| | 0,6137 | 12,95 | 0,2589 | 42,19 | | | |
| 15 | 0,5070 | 11,00 | 0,2199 | 43,37 | 43,35 | -51,9 | Eis |
| | 0,5695 | 12,34 | 0,2467 | 43,32 | | | |
| 16 | 0,6655 | 14,81 | 0,2961 | 44,49 | 44,51 | -57,8 | Eis |
| | 0,6753 | 15,04 | 0,3007 | 44,53 | | | |

Fortsetzung Tabelle 6

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 17 | 0,6062 | 13,85 | 0,2768 | 45,66 | 45,64 | -63,6 | Eis |
| | 0,6141 | 14,01 | 0,2801 | 45,61 | | | |
| 18 | 0,5476 | 12,77 | 0,2553 | 46,62 | 46,60 | -68,8 | Eis |
| | 0,5191 | 12,10 | 0,2418 | 46,58 | | | |

die Abkürzung Glgw. Tab. 5, daß diese Punkte aus den Gleichgewichtsbestimmungen der Tab. 5 entnommen worden sind. Aus diesen Werten ergibt sich die Kurve DC in der Abb. 9. In dieser Abbildung sind die Meßpunkte, die sich auf Messungen unter HBr-Zusatz beziehen, durch voll ausgefüllte Kreise dargestellt. Die leeren Kreise beziehen sich auf Meßwerte in dem reinen Zweikomponentensystem $CaBr_2/H_2O$. Wie die Abbildung zeigt, wird die Löslichkeit durch einen Zusatz von HBr herabgesetzt, und zwar in um so stärkerem Maße, je niedriger die Temperatur ist. Die Löslichkeit wurde in einem Temperaturbereich von -37,1 bis +33,9° C bestimmt. In dem ganzen Bereich steht, wie aus Tab. 7 zu ersehen ist, die gesättigte Lösung mit dem 6-Hydrat im Gleichgewicht. Die Zahlenwerte für die Bestimmung und die Berechnung des Bodenkörpers nach der indirekten Analysenmethode finden sich in Tab. 8. Die Bedeutung der in der Kopfspalte angegebenen Bezeichnungen findet sich bei der Besprechung der Methode im experimentellen Teil der Arbeit, Seite 35. Auf Bestimmung des weiteren Verlaufs der Kurve CD über D hinaus, d.h. unterhalb -37° C wurde verzichtet, da die Abweichungen von der Kurve für das Zweikomponentensystem $CaBr_2/H_2O$ bei dieser Temperatur schon ganz erheblich sind.

Die Meßwerte für die Kurve BC, die dem reinen System $CaBr_2/H_2O$ entspricht, finden sich in der Tab. 9. Die Bestimmung der Löslichkeit erfolgte von -67,3 bis +34,3° C. Aus dem Verlauf der Kurve BC ergibt sich ein Existenzbereich des 6-Hydrates von -71,6 bis +34,3° C mit einem Konzentrationsbereich von 46,87 - 66,00 Gew.-% $CaBr_2$. Auf die Existenz des 6-Hydrates in diesem Bereich ist aus den Messungen unter HBr-Zusatz und aus dem stetigen Verlauf der Kurve BC zu schließen. Auf eine Bestimmung des Bodenkörpers z.B. durch Röntgen-

Tabelle 7

Löslichekeitsbestimmungen von 48,09 - 64,01 Gew.-% $CaBr_2$ unter Zusatz von HBr

| 1 | 2 Einw. g | 3 n/10-T ml | 4 $CaBr_2$ g | 5 $CaBr_2$ Gew.-% | 6 $CaBr_2$ Gew.-% | 7 Temp. °C | 8 Mol $H_2O$ | 9 Meth. | 10 HBr mg | 11 Bem. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,5047 | 11,59 | 0,2316 | 48,05 | 48,09 | -37,1 | 6,11 | Schr. | 22,7 | |
| | 0,5345 | 12,30 | 0,2459 | 48,12 | | | | | 23,5 | |
| 2 | 0,4884 | 11,29 | 0,2257 | 48,33 | 48,31 | -36,1 | 6,11 | Schr. | 21,4 | |
| | 0,5152 | 11,91 | 0,2381 | 48,29 | | | | | 22,1 | |
| 3 | 0,6409 | 14,93 | 0,2984 | 48,70 | 48,69 | -32,8 | 6,11 | Schr. | 28,2 | |
| | 0,5455 | 12,69 | 0,2536 | 48,68 | | | | | 24,5 | |
| 4 | 0,5186 | 12,19 | 0,2436 | 49,15 | 49,17 | -28,8 | 6,09 | Schr. | 23,0 | |
| | 0,5488 | 12,91 | 0,2531 | 49,19 | | | | | 24,1 | |
| 5 | 0,7041 | 17,06 | 0,3411 | 50,21 | 50,19 | -23,3 | 6,05 | Schr. | 24,8 | |
| | 0,6229 | 15,05 | 0,3008 | 50,17 | | | | | 23,3 | |
| 6 | 0,5961 | 14,84 | 0,2966 | 51,08 | 51,07 | -19,7 | 6,02 | Schr. | 15,4 | |
| | 0,6280 | 15,63 | 0,3124 | 51,06 | | | | | 16,2 | |
| 7 | 0,5296 | 13,24 | 0,2647 | 51,52 | 51,54 | -13,5 | 6,06 | Schr. | 15,8 | |
| | 0,5061 | 12,66 | 0,2531 | 51,55 | | | | | 15,1 | |
| 8 | 0,5810 | 14,56 | 0,2911 | 51,82 | 51,82 | - 8,9 | 6,05 | Schr. | 19,3 | Glgw. |
| | 0,5059 | 12,69 | 0,2536 | 51,82 | | | | | 16,5 | Tb. 5 |
| 9 | 0,4974 | 12,63 | 0,2524 | 52,88 | 52,91 | - 4,3 | - | - | 20,1 | |
| | 0,5217 | 13,26 | 0,2650 | 52,93 | | | | | 21,0 | |
| 10 | 0,5161 | 13,48 | 0,2694 | 53,91 | 53,89 | + 2,2 | - | - | 16,4 | |
| | 0,4906 | 12,80 | 0,2558 | 53,87 | | | | | 15,8 | |
| 11 | 0,5437 | 14,57 | 0,2913 | 55,13 | 55,15 | + 7,4 | - | - | 15,3 | |
| | 0,5048 | 13,54 | 0,2706 | 55,17 | | | | | 14,3 | |
| 12 | 0,4844 | 12,88 | 0,2575 | 55,65 | 55,63 | +11,2 | - | - | 21,7 | |
| | 0,5321 | 14,16 | 0,2830 | 55,60 | | | | | 23,1 | |
| 13 | 0,6075 | 16,84 | 0,3367 | 56,21 | 56,20 | +14,6 | 6,05 | Schr. | 8,5 | |
| | 0,4890 | 13,55 | 0,2709 | 56,19 | | | | | 6,9 | |
| 14 | 0,5338 | 14,97 | 0,2992 | 56,74 | 56,77 | +17,0 | 6,05 | Schr. | 6,5 | |
| | 0,5463 | 15,33 | 0,3064 | 56,80 | | | | | 6,9 | |
| 15 | 0,5349 | 15,16 | 0,3030 | 57,12 | 57,14 | +17,7 | - | - | 4,4 | |
| | 0,4968 | 14,09 | 0,2817 | 57,16 | | | | | 4,0 | |

Fortsetzung Tab. 7

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 | 0,4822 | 13,75 | 0,2749 | 57,85 | 57,85 | +22,6 | 6,01 | Schr. | 7,0 | |
| | 0,5553 | 15,85 | 0,3168 | 57,85 | | | | | 7,7 | |
| 17 | 0,4835 | 14,06 | 0,2811 | 58,85 | 58,88 | +25,5 | 6,06 | Schr. | 5,8 | |
| | 0,5282 | 15,38 | 0,3075 | 58,91 | | | | | 6,2 | |
| 18 | 0,3851 | 11,27 | 0,2254 | 59,44 | 59,45 | +27,9 | 5,98 | Schr. | 5,9 | |
| | 0,4601 | 13,48 | 0,2695 | 59,46 | | | | | 6,9 | |
| 19 | 0,5917 | 17,76 | 0,3550 | 60,67 | 60,65 | +30,4 | - | - | 6,6 | |
| | 0,5295 | 15,88 | 0,3174 | 60,63 | | | | | 6,0 | |
| 20 | 0,7799 | 23,56 | 0,4709 | 60,81 | 60,80 | +30,7 | 5,98 | Schr. | 5,5 | |
| | 0,5365 | 16,20 | 0,3238 | 60,79 | | | | | 3,8 | |
| 21 | 0,4791 | 15,08 | 0,3015 | 64,01 | 64,01 | +33,9 | 6,01 | Schr. | 8,1 | |
| | 0,5377 | 16,93 | 0,3385 | 64,01 | | | | | 8,9 | |

aufnahmen konnte verzichtet werden. Die Abweichungen zwischen den Kurven CD und BC (Abb. 9) sind, wie oben schon ausgeführt, auf den HBr-Gehalt zurückzuführen. Durch Extrapolation der Kurven AB und BC über E hinaus konnten Temperatur und Zusammensetzung des kryohydratischen Punktes schon mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt werden. Eine $CaBr_2$-Lösung der entsprechenden Zusammensetzung wurde unter die zu erwartende Temperatur von -71,5° C abgekühlt und dann mit einem kleinen Kristall des 6-Hydrates angeimpft. In wenigen Augenblicken erstarrte die gesamte Lösung zu einer festen Masse, wobei die Temperatur auf die des kryohydratischen Punktes anstieg. Gemessen wurden -71,6° C. Die Analyse ergab die genaue Zusammensetzung zu 46,87 Gew.-% $CaBr_2$.

Oberhalb einer Temperatur von etwa +34° C steht mit der gesättigten Lösung ein neues Hydrat des Calciumbromids im Gleichgewicht. Zum Nachweis dieses Hydrates wurden wieder Messungen mit HBr-Zusatz gemacht. Diese Meßwerte sind in dem Kurvenast CE durch ausgefüllte Kreise dargestellt. Die Meßergebnisse finden sich in Tab. 10. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 33,8 - 56,9° C. Entsprechend der schon geringeren Aufnahmefähigkeit an HBr bei diesen Temperaturen sind die Abweichungen von der Kurve der HBr-freien

Tabelle 8

Bestimmung und Berechnung des Bodenkörpers nach der indirekten Analysenmethode für $CaBr_2 \cdot 6H_2O$

| | | Einw. g | n/10-T ml | $CaBr_2$ g | n/100 KOH | HBr mg | HBr Gew.-% | $H_2O$ g | t °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | M | 0,5042 | 11,56 | 0,2316 | 28,00 | 22,7 | 4,50 | 0,2499 | -37,1 |
| | G | 0,4979 | 14,87 | 0,2972 | 7,18 | 5,8 | 1,16 | 0,1949 | |
| 2. | M | 0,4885 | 11,29 | 0,2257 | 26,43 | 21,4 | 4,48 | 0,2414 | -36,1 |
| | G | 0,4491 | 13,39 | 0,2676 | 6,50 | 5,3 | 1,18 | 0,1762 | |
| 3. | M | 0,6410 | 14,92 | 0,2984 | 34,88 | 28,2 | 4,50 | 0,3144 | -32,8 |
| | G | 0,5588 | 16,91 | 0,3381 | 6,71 | 5,4 | 0,97 | 0,2153 | |
| 4. | M | 0,5185 | 12,19 | 0,2436 | 28,43 | 23,0 | 4,44 | 0,2519 | -28,8 |
| | G | 0,6013 | 18,03 | 0,3604 | 8,68 | 7,0 | 1,16 | 0,2339 | |
| 5. | M | 0,7153 | 17,34 | 0,3466 | 30,61 | 24,8 | 3,47 | 0,3439 | -23,3 |
| | G | 0,5734 | 17,20 | 0,3430 | 7,17 | 5,8 | 1,01 | 0,2237 | |
| 6. | M | 0,5961 | 14,84 | 0,2966 | 19,03 | 15,4 | 2,58 | 0,2841 | -19,7 |
| | G | 0,5931 | 18,15 | 0,3628 | 4,57 | 3,7 | 0,62 | 0,2266 | |
| 7. | M | 0,5293 | 13,24 | 0,2647 | 19,48 | 15,8 | 2,99 | 0,2488 | -13,5 |
| | G | 0,6185 | 18,69 | 0,3736 | 6,63 | 5,4 | 0,87 | 0,2395 | |
| 8. | M | 0,5373 | 13,50 | 0,2698 | 22,00 | 17,8 | 3,32 | 0,2497 | - 8,9 |
| | G | 0,5421 | 16,77 | 0,3352 | 4,44 | 3,6 | 0,66 | 0,2033 | |
| 9. | M | 0,6076 | 16,84 | 0,3367 | 10,53 | 8,5 | 1,40 | 0,2624 | +14,6 |
| | G | 0,4882 | 15,28 | 0,3055 | 1,96 | 1,6 | 0,33 | 0,1811 | |
| 10. | M | 0,5335 | 14,97 | 0,2992 | 7,99 | 6,5 | 1,22 | 0,2278 | +17,0 |
| | G | 0,5068 | 15,99 | 0,3197 | 1,43 | 1,2 | 0,24 | 0,1859 | |
| 11. | M | 0,4822 | 13,98 | 0,2749 | 8,65 | 7,0 | 1,45 | 0,2003 | +22,6 |
| | G | 0,4613 | 14,55 | 0,2909 | 1,85 | 1,5 | 0,33 | 0,1689 | |
| 12. | M | 0,4832 | 14,06 | 0,2811 | 7,19 | 5,8 | 1,20 | 0,1963 | +25,5 |
| | G | 0,4106 | 12,90 | 0,2580 | 1,74 | 1,4 | 0,34 | 0,1512 | |
| 13. | M | 0,3851 | 11,28 | 0,2254 | 7,25 | 5,9 | 1,53 | 0,1538 | +27,9 |
| | G | 0,3431 | 10,95 | 0,2189 | 1,19 | 1,0 | 0,29 | 0,1233 | |
| 14. | M | 0,7799 | 23,56 | 0,4709 | 6,80 | 5,5 | 0,71 | 0,3035 | +30,7 |
| | G | 0,3964 | 12,60 | 0,2519 | 1,11 | 0,9 | 0,23 | 0,1436 | |
| 15. | M | 0,5377 | 16,93 | 0,3385 | 11,00 | 8,9 | 1,66 | 0,1903 | +33,9 |
| | G | 0,4411 | 14,21 | 0,2841 | 2,10 | 1,7 | 0,39 | 0,1553 | |

Fortsetzung Tabelle 8

| | $\frac{s'}{s}$ | c $\frac{s'}{s}$ | w $\frac{s'}{s}$ | C' | W' | C | W | C : W |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,256 | 59,4 | 64,1 | 0,2378 | 0,1309 | 1,190 | 7,265 | 1 : 6,11 |
| 2. | 0,248 | 55,5 | 59,4 | 0,2121 | 0,1168 | 1,061 | 6,483 | 1 : 6,11 |
| 3. | 0,192 | 57,4 | 60,5 | 0,2807 | 0,1547 | 1,404 | 8,585 | 1 : 6,11 |
| 4. | 0,304 | 74,4 | 76,9 | 0,2860 | 0,1570 | 1,431 | 8,715 | 1 : 6,09 |
| 5. | 0,234 | 81,2 | 80,6 | 0,2627 | 0,1432 | 1,314 | 7,948 | 1 : 6,05 |
| 6. | 0,240 | 71,7 | 68,7 | 0,2910 | 0,1579 | 1,456 | 8,766 | 1 : 6,02 |
| 7. | 0,342 | 90,1 | 84,7 | 0,2835 | 0,1548 | 1,418 | 8,595 | 1 : 6,06 |
| 8. | 0,202 | 54,4 | 50,3 | 0,2808 | 0,1530 | 1,405 | 8,491 | 1 : 6,05 |
| 9. | 0,188 | 62,6 | 48,8 | 0,2429 | 0,1324 | 1,215 | 7,347 | 1 : 6,05 |
| 10. | 0,185 | 53,6 | 40,8 | 0,2661 | 0,1451 | 1,331 | 8,055 | 1 : 6,05 |
| 11. | 0,214 | 60,3 | 43,9 | 0,2306 | 0,1250 | 1,154 | 6,937 | 1 : 6,01 |
| 12. | 0,242 | 68,1 | 47,5 | 0,1899 | 0,1037 | 0,950 | 5,753 | 1 : 6,06 |
| 13. | 0,170 | 36,9 | 25,2 | 0,1821 | 0,0981 | 0,911 | 5,445 | 1 : 5,98 |
| 14. | 0,164 | 74,7 | 48,2 | 0,1772 | 0,0955 | 0,886 | 5,299 | 1 : 5,98 |
| 15. | 0,191 | 64,6 | 36,4 | 0,2195 | 0,1189 | 1,098 | 6,601 | 1 : 6,01 |

Tabelle 9

Löslichkeitsbestimmungen von 46,87 - 66,00 Gew.-% $CaBr_2$

| 1 | 2 Einw. g | 3 n/10-T ml | 4 $CaBr_2$ g | 5 $CaBr_2$ Gew.-% | 6 $CaBr_2$ Gew.-% | 7 Temp. °C | 8 Mol $H_2O$ | 11 Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,6684 | 15,79 | 0,3156 | 47,22 | 47,25 | -67,3 | 6 | |
| | 0,5351 | 12,66 | 0,2530 | 47,28 | | | | |
| 2 | 0,6155 | 14,70 | 0,2938 | 47,73 | 47,75 | -62,3 | 6 | |
| | 0,4942 | 11,81 | 0,2361 | 47,77 | | | | |
| 3 | 0,5127 | 12,31 | 0,2460 | 47,98 | 47,96 | -57,9 | 6 | |
| | 0,5245 | 12,58 | 0,2515 | 47,95 | | | | |
| 4 | 0,4683 | 11,34 | 0,2268 | 48,43 | 48,46 | -52,6 | 6 | |
| | 0,5055 | 12,26 | 0,2451 | 48,49 | | | | |
| 5 | 0,4789 | 11,76 | 0,2350 | 49,07 | 49,05 | -47,6 | 6 | |
| | 0,4688 | 11,50 | 0,2298 | 49,02 | | | | |
| 6 | 0,4157 | 10,25 | 0,2050 | 49,32 | 49,36 | -42,4 | 6 | |
| | 0,5123 | 12,66 | 0,2531 | 49,40 | | | | |
| 7 | 0,5855 | 14,63 | 0,2924 | 49,94 | 49,97 | -38,2 | 6 | |
| | 0,4670 | 11,68 | 0,2335 | 50,00 | | | | |
| 8 | 0,5196 | 13,08 | 0,2614 | 50,31 | 50,32 | -33,7 | 6 | Glgw. Tb. 3 |
| | 0,6157 | 15,50 | 0,3098 | 50,32 | | | | |
| 9 | 0,5687 | 14,48 | 0,2894 | 50,89 | 50,85 | -23,2 | 6 | |
| | 0,4463 | 11,34 | 0,2267 | 50,80 | | | | |
| 10 | 0,5248 | 13,49 | 0,2696 | 51,37 | 51,39 | -22,8 | 6 | |
| | 0,6473 | 16,65 | 0,3328 | 51,41 | | | | |
| 11 | 0,4684 | 12,20 | 0,2438 | 52,05 | 52,07 | -18,5 | 6 | |
| | 0,4899 | 12,77 | 0,2552 | 52,09 | | | | |
| 12 | 0,5126 | 13,46 | 0,2691 | 52,50 | 52,45 | -15,0 | 6 | |
| | 0,4719 | 12,37 | 0,2473 | 52,41 | | | | |
| 13 | 0,5457 | 14,48 | 0,2892 | 53,00 | 52,98 | -11,7 | 6 | |
| | 0,4636 | 12,28 | 0,2455 | 52,96 | | | | |
| 14 | 0,3845 | 10,28 | 0,2055 | 53,44 | 53,45 | - 8,0 | 6 | |
| | 0,4448 | 11,90 | 0,2378 | 53,45 | | | | |
| 15 | 0,5558 | 15,06 | 0,3011 | 54,17 | 54,19 | - 3,6 | 6 | |
| | 0,4824 | 13,08 | 0,2615 | 54,21 | | | | |

Fortsetzung Tabelle 9

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 | 0,3764 | 10,31 | 0,2061 | 54,75 | 54,78 | + 1,8 | 6 | |
| | 0,4005 | 10,98 | 0,2195 | 54,80 | | | | |
| 17 | 0,5009 | 13,85 | 0,2768 | 55,26 | 55,24 | + 4,9 | 6 | |
| | 0,4384 | 12,11 | 0,2421 | 55,22 | | | | |
| 18 | 0,4710 | 13,24 | 0,2646 | 56,18 | 56,20 | +10,7 | 6 | |
| | 0,4497 | 12,65 | 0,2528 | 56,21 | | | | |
| 19 | 0,5518 | 15,73 | 0,3145 | 57,00 | 56,97 | +16,0 | 6 | |
| | 0,4057 | 11,56 | 0,2310 | 56,94 | | | | |
| 20 | 0,4129 | 12,00 | 0,2398 | 58,07 | 58,10 | +20,7 | 6 | |
| | 0,4230 | 12,30 | 0,2459 | 58,13 | | | | |
| 21 | 0,5082 | 15,04 | 0,3007 | 59,17 | 59,15 | +25,5 | 6 | |
| | 0,4347 | 12,86 | 0,2571 | 59,14 | | | | |
| 22 | 0,4846 | 14,44 | 0,2886 | 59,56 | 59,56 | +26,3 | 6 | Glgw. Tb. 5 |
| 23 | 0,5029 | 14,98 | 0,2995 | 59,56 | 59,56 | +26,3 | 6 | Glgw. Tb. 5 |
| 24 | 0,4625 | 14,07 | 0,2812 | 60,80 | 60,79 | +30,3 | 6 | |
| | 0,3970 | 12,07 | 0,2413 | 60,78 | | | | |
| 25 | 0,4051 | 12,60 | 0,2519 | 62,18 | 62,20 | +32,9 | 6 | |
| | 0,4249 | 13,23 | 0,2644 | 62,22 | | | | |
| 26 | 0,3341 | 10,85 | 0,2170 | 64,95 | 64,97 | +34,3 | 6 | |
| | 0,3981 | 12,94 | 0,2587 | 64,99 | | | | |
| 27 | 0,3851 | 12,68 | 0,2534 | 65,80 | 65,82 | +34,1 | 6 | |
| | 0,3505 | 11,55 | 0,2308 | 65,84 | | | | |
| 28 | 0,4338 | 14,32 | 0,2862 | 65,98 | 66,00 | +34,25 | 6 | |
| | 0,3731 | 12,32 | 0,2463 | 66,02 | | | | |
| 29 | 0,3632 | 11,67 | 0,2332 | 64,20 | 64,24 | +34,0 | 6 | |
| | 0,4075 | 13,10 | 0,2619 | 64,27 | | | | |
| 30 | 0,6514 | 15,27 | 0,3052 | 46,85 | 46,87 | -71,6 | - | Kryoh. Punkt |
| | 0,5396 | 12,66 | 0,2530 | 46,89 | | | | |

Tabelle 10

Löslichkeitsbestimmungen von 66,06 - 71,50 Gew.-% $CaBr_2$ unter Zusatz von HBr

| 1 | 2 Einw. g | 3 n/10-T ml | 4 $CaBr_2$ g | 5 $CaBr_2$ Gew.-% | 6 $CaBr_2$ Gew.-% | 7 Temp. °C | 8 Mol $H_2O$ | 9 Meth. | 10 HBr mg | 11 Bem. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,6382 | 20,86 | 0,4170 | 66,03 | 66,06 | 33,8 | 4,06 | Schr. | 6,7 | |
| | 0,4730 | 15,47 | 0,3092 | 66,09 | | | | | 5,2 | |
| 2 | 0,5955 | 19,63 | 0,3925 | 66,33 | 66,35 | 37,3 | - | - | 3,8 | |
| | 0,4422 | 14,58 | 0,2915 | 66,36 | | | | | 2,9 | |
| 3 | 0,6199 | 20,78 | 0,4154 | 67,16 | 67,12 | 40,1 | - | - | 1,4 | |
| | 0,4259 | 14,26 | 0,2851 | 67,08 | | | | | 0,9 | |
| 4 | 0,4513 | 15,27 | 0,3053 | 67,75 | 67,73 | 43,5 | - | - | 0,7 | |
| | 0,4759 | 16,09 | 0,3216 | 67,71 | | | | | 0,9 | |
| 5 | 0,5142 | 17,25 | 0,3448 | 68,12 | 68,12 | 45,0 | 4,05 | Schr. | 8,0 | Glgw. Tb. 5 |
| 6 | 0,6082 | 20,00 | 0,3999 | 68,00 | 67,96 | 46,5 | 4,18 | Schr. | 20,1 | |
| | 0,5461 | 17,94 | 0,3586 | 67,92 | | | | | 18,0 | |
| 7 | 0,7957 | 27,04 | 0,5405 | 68,92 | 68,90 | 49,5 | 4,16 | Schr. | 11,5 | |
| | 0,5043 | 17,11 | 0,3421 | 68,88 | | | | | 7,6 | |
| 8 | 0,4834 | 16,77 | 0,3353 | 69,75 | 69,73 | 53,2 | - | - | 2,7 | |
| | 0,4270 | 14,81 | 0,2961 | 69,71 | | | | | 2,2 | |
| 9 | 0,8302 | 29,52 | 0,5902 | 71,52 | 71,50 | 56,9 | 4,08 | Schr. | 5,0 | |
| | 0,4451 | 15,82 | 0,3163 | 71,48 | | | | | 2,6 | |

Messungen nicht mehr sehr groß. Die Zahlenwerte für die Bestimmung und Berechnung des Bodenkörpers nach der indirekten Analysenmethode finden sich in der Tab. 11. Wie diese Tabelle zeigt, liegt das 4-Hydrat des Calciumbromids vor. Dies konnte auch noch auf röntgenographischem Wege bestätigt werden, da die Verbindung ein eigenes Röntgendiagramm aufweist. (Siehe hierzu Seite 74).

Die in dem Kurvenast CE (Abb. 9) leer gezeichneten Kreise beziehen sich auf die Messungen in dem reinen System. Die Meßergebnisse sind in der Tab. 12 wiedergegeben. Die Messungen erstrecken sich über einen Temperaturbereich von 35,5 - 55,3° C. In diesem Bereich ist das 4-Hydrat im

Tabelle 11

Bestimmung und Berechnung des Bodenkörpers nach der indirekten Analysenmethode für $CaBr_2 \cdot 4H_2O$

| | | Einw. g | n/10-T ml | $CaBr_2$ g | n/100 KOH | HBr mg | HBr Gew.-% | $H_2O$ g | t °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | M | 0,6380 | 20,86 | 0,4170 | 8,28 | 6,7 | 1,05 | 0,2143 | +33,8 |
| | G | 0,3484 | 12,14 | 0,2426 | 2,10 | 1,7 | 0,49 | 0,1041 | |
| 2. | M | 0,5142 | 17,25 | 0,3448 | 9,89 | 8,0 | 1,56 | 0,1614 | +45,0 |
| | G | 0,3355 | 11,88 | 0,2374 | 2,60 | 2,1 | 0,63 | 0,0960 | |
| 3. | M | 0,6085 | 20,00 | 0,3999 | 24,85 | 20,1 | 3,30 | 0,1885 | +46,5 |
| | G | 0,2854 | 10,18 | 0,2036 | 2,19 | 1,8 | 0,63 | 0,0800 | |
| 4. | M | 0,5834 | 19,52 | 0,3903 | 11,25 | 9,1 | 1,56 | 0,1840 | +46,6 |
| | G | 0,4257 | 15,40 | 0,3078 | 2,35 | 1,9 | 0,45 | 0,1160 | |
| 5. | M | 0,7959 | 27,04 | 0,5405 | 14,20 | 11,5 | 1,45 | 0,2439 | +49,5 |
| | G | 0,4543 | 16,37 | 0,3273 | 1,20 | 1,0 | 0,22 | 0,1260 | |
| 6. | M | 0,8302 | 29,52 | 0,5902 | 6,18 | 5,0 | 0,60 | 0,2350 | +56,9 |
| | G | 0,5464 | 19,88 | 0,3975 | 0,74 | 0,6 | 0,11 | 0,1483 | |

| | $\frac{s'}{s}$ | $c\,\frac{s'}{s}$ | $w\,\frac{s'}{s}$ | C' | W' | C | W | C : W |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,254 | 104,4 | 53,6 | 0,1382 | 0,0505 | 0,691 | 2,805 | 1 : 4,06 |
| 2. | 0,263 | 90,5 | 42,4 | 0,1469 | 0,0536 | 0,735 | 2,977 | 1 : 4,05 |
| 3. | 0,090 | 35,3 | 16,6 | 0,1683 | 0,0635 | 0,842 | 3,522 | 1 : 4,18 |
| 4. | 0,209 | 81,5 | 35,0 | 0,2263 | 0,0818 | 1,132 | 4,539 | 1 : 4,01 |
| 5. | 0,087 | 45,7 | 20,6 | 0,2815 | 0,1054 | 1,408 | 5,852 | 1 : 4,16 |
| 6. | 0,120 | 70,8 | 28,2 | 0,3267 | 0,1201 | 1,634 | 6,667 | 1 : 4,08 |

Tabelle 12

Löslichkeitsbestimmungen von 66,28 - 71,14 Gew.-% $CaBr_2$

| 1 | 2 Einw. g | 3 n/10-T ml | 4 $CaBr_2$ g | 5 $CaBr_2$ Gew.-% | 6 $CaBr_2$ Gew.-% | 7 Temp. °C | 8 Mol $H_2O$ | 9 Meth. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,3498 | 11,60 | 0,2318 | 66,26 | 66,28 | 35,5 | 4 | Rö. |
| | 0,3870 | 12,84 | 0,2566 | 66,30 | | | | |
| 2 | 0,4683 | 15,62 | 0,3122 | 66,66 | 66,68 | 37,5 | - | - |
| | 0,4436 | 14,80 | 0,2959 | 66,70 | | | | |
| 3 | 0,5414 | 18,20 | 0,3638 | 67,19 | 67,16 | 39,7 | 4 | Rö. |
| | 0,4698 | 15,78 | 0,3154 | 67,13 | | | | |
| 4 | 0,3999 | 13,52 | 0,2703 | 67,59 | 67,61 | 42,0 | - | - |
| | 0,4225 | 14,29 | 0,2857 | 67,62 | | | | |
| 5 | 0,5467 | 18,61 | 0,3721 | 68,06 | 68,04 | 44,7 | 4 | Rö. |
| | 0,4288 | 14,59 | 0,2917 | 68,02 | | | | |
| 6 | 0,4134 | 14,19 | 0,2836 | 68,60 | 68,63 | 47,1 | - | - |
| | 0,4321 | 14,84 | 0,2967 | 68,66 | | | | |
| 7 | 0,5346 | 18,49 | 0,3696 | 69,14 | 69,16 | 5o,o | 4 | Rö. |
| | 0,4498 | 15,57 | 0,3112 | 69,18 | | | | |
| 8 | 0,3262 | 11,42 | 0,2283 | 69,99 | 70,00 | 52,5 | - | - |
| | 0,4636 | 16,24 | 0,3246 | 70,01 | | | | |
| 9 | 0,5439 | 19,22 | 0,3842 | 70,64 | 70,62 | 54,8 | 4 | Rö. |
| | 0,4265 | 15,06 | 0,3011 | 70,60 | | | | |
| 10 | 0,3464 | 12,33 | 0,2465 | 71,16 | 71,14 | 55,3 | 4 | Rö. |
| | 0,4471 | 15,91 | 0,3180 | 71,12 | | | | |

Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung als Bodenkörper stabil. Der Konzentrationsbereich erstreckt sich von 66,28 - 71,14 Gew.-% $CaBr_2$. Die Existenz des 4-Hydrates über diesen Bereich ist, wie sich aus Tab. 12, Spalte 8 und 9 ergibt, durch Röntgenaufnahmen des Bodenkörpers sichergestellt worden.

An die Löslichkeitskurve des 4-Hydrates schließt sich, gegen diese durch einen Knickpunkt abgetrennt, die Löslichkeitskurve (Abb. 9, EF) eines weiteren Hydrates an. Die unter HBr-Zusatz durchgeführten Löslichkeitsbestimmungen sind in der Tab. 13 zusammengestellt. Die Messungen erstrecken sich über einen Temperaturbereich von 60,1° bis 136,6° C

Tabelle 13

Löslichkeitsbestimmungen von 71,63 - 76,50 Gew.-% $CaBr_2$ unter Zusatz von HBr

| 1 | 2 Einw. g | 3 n/10-T ml | 4 $CaBr_2$ g | 5 $CaBr_2$ Gew.-% | 6 $CaBr_2$ Gew.-% | 7 Temp. °C | 8 Mol $H_2O$ | 9 Meth. | 10 HBr mg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,5019 | 17,93 | 0,3584 | 71,60 | 71,63 | 60,1 | - | - | 1,3 |
| | 0,5064 | 18,10 | 0,3619 | 71,66 | | | | | 1,4 |
| 2 | 0,6594 | 23,54 | 0,4705 | 71,80 | 71,82 | 63,1 | 2,15 | Schr. | 4,1 |
| | 0,5769 | 20,59 | 0,4116 | 71,83 | | | | | 3,9 |
| 3 | 0,7384 | 26,57 | 0,5312 | 72,10 | 72,13 | 65,5 | - | - | 1,6 |
| | 0,5906 | 21,26 | 0,4251 | 72,15 | | | | | 1,4 |
| 4 | 0,5293 | 18,96 | 0,3791 | 72,19 | 72,17 | 68,6 | 1,85 | Rö. | 4,2 |
| | 0,5376 | 19,25 | 0,3848 | 72,15 | | | | Schr. | 4,3 |
| 5 | 0,6463 | 23,34 | 0,4665 | 72,75 | 72,78 | 79,6 | 1,88 | Rö. | 5,1 |
| | 0,5859 | 21,16 | 0,4231 | 72,81 | | | | Schr. | 4,8 |
| 6 | 0,5741 | 20,94 | 0,4186 | 73,07 | 73,05 | 85,0 | 2 | Rö. | 1,2 |
| | 0,5385 | 19,63 | 0,3925 | 73,03 | | | | | 1,0 |
| 7 | 0,6224 | 22,80 | 0,4557 | 73,29 | 73,31 | 89,8 | 2 | Rö. | 0,6 |
| | 0,6570 | 24,08 | 0,4813 | 73,33 | | | | | 0,7 |
| 8 | 0,6409 | 23,53 | 0,4703 | 73,50 | 73,47 | 95,0 | - | - | 1,0 |
| | 0,6348 | 23,29 | 0,4655 | 73,44 | | | | | 0,9 |
| 9 | 0,5896 | 21,74 | 0,4346 | 73,78 | 73,80 | 99,7 | 2,14 | Rö. | 0,6 |
| | 0,5763 | 21,26 | 0,4250 | 73,81 | | | | Schr. | 0,5 |
| 10 | 0,8310 | 30,77 | 0,6152 | 74,18 | 74,16 | 105,1 | 2 | Rö. | 1,7 |
| | 0,6900 | 25,54 | 0,5106 | 74,14 | | | | | 1,3 |
| 11 | 0,5138 | 19,22 | 0,3842 | 74,80 | 74,79 | 109,6 | - | - | 0,2 |
| | 0,5936 | 22,19 | 0,4436 | 74,77 | | | | | 0,3 |
| 12 | 0,8970 | 33,79 | 0,6755 | 75,34 | 75,30 | 115,6 | 2 | Rö. | 0,4 |
| | 0,4958 | 18,66 | 0,3730 | 75,26 | | | | | 0,2 |
| 13 | 0,4988 | 18,61 | 0,3720 | 74,61 | 74,64 | 120,5 | 2 | Rö. | 0,2 |
| | 0,5177 | 19,33 | 0,3864 | 74,66 | | | | | 0,2 |
| 14 | 0,5933 | 22,26 | 0,4450 | 75,06 | 75,09 | 126,0 | 2 | Rö. | 0,4 |
| | 0,5276 | 19,81 | 0,3961 | 75,12 | | | | | 0,3 |
| 15 | 0,3757 | 14,37 | 0,2873 | 76,47 | 76,50 | 136,6 | - | - | 0,0 |
| | 0,3936 | 15,07 | 0,3012 | 76,52 | | | | | 0,0 |

Tabelle 14

Bestimmung und Berechnung des Bodenkörpers nach der indirekten Analysenmethode für $CaBr_2 \cdot 2H_2O$

| | | Einw. g | n/10-T ml | $CaBr_2$ g | n/100 KOH mg | HBr Gew.-% | HBr g | $H_2O$ g | t °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | M | 0,6592 | 23,54 | 0,4705 | 5,10 | 4,1 | 0,62 | 0,1846 | +63,1 |
| | G | 0,4170 | 16,57 | 0,3312 | 1,13 | 0,9 | 0,22 | 0,0849 | |
| 2. | M | 0,5295 | 18,96 | 0,3791 | 5,20 | 4,2 | 0,79 | 0,1462 | +68,6 |
| | G | 0,2651 | 10,68 | 0,2134 | 0,96 | 0,8 | 0,30 | 0,0509 | |
| 3. | M | 0,3743 | 13,44 | 0,2686 | 6,30 | 5,1 | 1,37 | 0,1006 | +79,6 |
| | G | 0,7261 | 30,45 | 0,6088 | 1,48 | 1,2 | 0,17 | 0,1161 | |
| 4. | M | 0,4968 | 18,20 | 0,3639 | 2,97 | 2,4 | 0,48 | 0,1305 | +97,0 |
| | G | 0,4506 | 18,11 | 0,3620 | 0,99 | 0,8 | 0,18 | 0,0878 | |
| 5. | M | 0,5900 | 21,74 | 0,4346 | 1,44 | 1,2 | 0,20 | 0,1542 | +99,7 |
| | G | 0,3457 | 13,98 | 0,2796 | 0,87 | 0,7 | 0,20 | 0,0654 | |

| | $\frac{s'}{s}$ | $c\,\frac{s'}{s}$ | $w\,\frac{s'}{s}$ | C' | W' | C | W | C : W |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,219 | 104,2 | 40,9 | 0,2270 | 0,0440 | 1,135 | 2,443 | 1 : 2,15 |
| 2. | 0,190 | 70,1 | 27,0 | 0,1434 | 0,0239 | 0,717 | 1,327 | 1 : 1,85 |
| 3. | 0,235 | 63,2 | 23,7 | 0,5456 | 0,0924 | 2,729 | 5,131 | 1 : 1,88 |
| 4. | 0,333 | 121,3 | 43,5 | 0,2407 | 0,0443 | 1,204 | 2,456 | 1 : 2,04 |
| 5. | 0,584 | 74,5 | 26,6 | 0,2050 | 0,0395 | 1,025 | 2,193 | 1 : 2,14 |

von 71,63 - 76,50 Gew.-% $CaBr_2$. Bei 136,6° C war ein HBr-Gehalt der Lösung überhaupt nicht mehr festzustellen. Die Kurve EF mündet bei diesem Punkt auch in die Kurve EG (Abb. 9), die sich auf Löslichkeitsbestimmungen ohne HBr-Zusatz bezieht, ein.

Die Bestimmung des Bodenkörpers nach der indirekten Analysenmethode ist in dem Bereich der Kurve EF nur bis 100° C möglich. Darüber hinaus ist die von der Lösung aufgenommene HBr-Menge zu gering. Die Werte der Bestimmung und Berechnung des Bodenkörpers sind in der Tab. 14 angegeben. Aus diesen Werten ist ersichtlich, daß es sich bei dem Bodenkörper um ein 2-Hydrat des Calciumbromids handelt. Von

Tabelle 15

Löslichkeitsbestimmungen von 71,73 - 84,2 Gew.-% $CaBr_2$

| 1 | 2<br>Einw.<br>g | 3<br>n/10-T<br>ml | 4<br>$CaBr_2$<br>g | 5<br>$CaBr_2$<br>Gew.-% | 6<br>$CaBr_2$<br>Gew.-% | 7<br>Temp.<br>°C | 8<br>Mol<br>$H_2O$ | 9<br>Meth. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,3090 | 11,09 | 0,2217 | 71,75 | 71,73 | 57,2 | 2 | Rö. |
| | 0,3283 | 11,78 | 0,2354 | 71,70 | | | | |
| 2 | 0,5692 | 20,47 | 0,4092 | 71,89 | 71,92 | 60,4 | 2 | Rö. |
| | 0,5455 | 19,63 | 0,3925 | 71,95 | | | | |
| 3 | 0,4963 | 17,90 | 0,3578 | 72,10 | 72,15 | 64,7 | 2 | Rö. |
| | 0,3921 | 14,16 | 0,2831 | 72,20 | | | | |
| 4 | 0,5270 | 19,07 | 0,3813 | 72,35 | 72,43 | 71,1 | 2 | Rö. |
| | 0,4988 | 18,07 | 0,3612 | 72,42 | | | | |
| 5 | 0,5665 | 20,55 | 0,4108 | 72,52 | 72,64 | 74,4 | 2 | Rö. |
| | 0,5852 | 21,26 | 0,4250 | 72,62 | | | | |
| | 0,4938 | 17,95 | 0,3588 | 72,66 | | | | |
| 6 | 0,3742 | 13,66 | 0,2730 | 72,95 | 73,00 | 80,2 | - | - |
| | 0,4321 | 15,79 | 0,3156 | 73,04 | | | | |
| 7 | 0,2802 | 10,25 | 0,2050 | 73,16 | 73,19 | 85,0 | 2 | Rö. |
| | 0,3327 | 12,19 | 0,2436 | 73,22 | | | | |
| 8 | 0,2937 | 10,78 | 0,2156 | 73,41 | 73,48 | 90,5 | - | - |
| | 0,3852 | 14,16 | 0,2831 | 73,49 | | | | |
| | 0,3726 | 13,71 | 0,2740 | 73,54 | | | | |
| 9 | 0,4274 | 15,75 | 0,3148 | 73,66 | 73,71 | 95,0 | - | - |
| | 0,3730 | 13,76 | 0,2751 | 73,75 | | | | |
| 10 | 0,4487 | 16,62 | 0,3322 | 74,04 | 74,08 | 100,8 | - | - |
| | 0,4629 | 17,16 | 0,3431 | 74,12 | | | | |
| 11 | 0,4610 | 17,16 | 0,3431 | 74,42 | 74,47 | 108,6 | 2 | Rö. |
| | 0,4061 | 15,14 | 0,3026 | 74,51 | | | | |
| 12 | 0,3175 | 11,96 | 0,2391 | 75,30 | 75,35 | 118,7 | - | - |
| | 0,3257 | 12,29 | 0,2456 | 75,41 | | | | |
| | 0,3762 | 14,18 | 0,2835 | 75,35 | | | | |
| 13 | 0,6423 | 24,33 | 0,4864 | 75,73 | 75,75 | 128,9 | 2,44 | anal. |
| | 0,4972 | 18,84 | 0,3767 | 75,77 | | | | |
| 14 | 0,3804 | 14,53 | 0,2904 | 76,35 | 76,41 | 139,6 | - | - |
| | 0,3051 | 11,67 | 0,2333 | 76,46 | | | | |

Fortsetzung Tabelle 15

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 0,5039 | 19,30 | 0,3859 | 76,58 | 76,60 | 144,0 | 2,44 | anal. |
| | 0,4492 | 17,21 | 0,3441 | 76,61 | | | | |
| 16 | 0,3821 | 14,81 | 0,2960 | 77,46 | 77,49 | 153,0 | 2 | Rö. |
| | 0,3676 | 14,26 | 0,2850 | 77,52 | | | | |
| 17 | 0,3939 | 15,27 | 0,3053 | 77,50 | 77,57 | 159,1 | - | - |
| | 0,4049 | 15,72 | 0,3143 | 77,63 | | | | |
| 18 | 0,2981 | 11,48 | 0,2295 | 77,00 | 77,09 | 169,6 | - | - |
| | 0,3755 | 14,50 | 0,2898 | 77,18 | | | | |
| 19 | 0,5048 | 19,88 | 0,3975 | 78,75 | 78,85 | 179,6 | - | - |
| | 0,3310 | 13,07 | 0,2613 | 78,94 | | | | |
| 20 | 0,3918 | 15,70 | 0,3138 | 80,09 | 80,19 | 190,6 | - | - |
| | 0,3617 | 14,53 | 0,2904 | 80,29 | | | | |
| 21 | 0,2904 | 11,78 | 0,2355 | 81,10 | 81,21 | 200,2 | - | - |
| | 0,2746 | 11,17 | 0,2233 | 81,32 | | | | |
| 22 | 0,3058 | 12,47 | 0,2492 | 81,50 | 81,63 | 208,6 | - | - |
| | 0,3336 | 13,64 | 0,2727 | 81,75 | | | | |
| 23 | 0,2382 | 9,84 | 0,1967 | 82,59 | 82,68 | 218,3 | - | - |
| | 0,3827 | 15,85 | 0,3168 | 82,77 | | | | |
| 24 | 0,2645 | 11,09 | 0,2217 | 83,81 | 84,0 | 229,5 | - | - |
| | 0,2733 | 11,51 | 0,2301 | 84,20 | | | | |
| 25 | 0,2834 | 11,91 | 0,2381 | 84,01 | 84,2 | 240,3 | - | - |
| | 0,2594 | 10,95 | 0,2189 | 84,39 | | | | |

diesem Bodenkörper wurden zum Teil Röntgenaufnahmen gemacht, die ein der Verbindung eigenes Röntgendiagramm lieferten (s. Abb. 13 und Tab. 20). Dies ermöglichte die Verfolgung der Existenz des 2-Hydrates über den Temperaturpunkt hinaus, von dem ab die indirekte Analysenmethode versagte. Die Bestimmung des Hydrates auf röntgenographischem Wege ist in den Tabellen durch die Abkürzung Rö. in der Spalte 9 gekennzeichnet.

Die Löslichkeitsbestimmungen des 2-Hydrates ohne HBr-Zusatz sind in der Tab. 15 zusammengestellt (siehe auch Abb. 9, Kurve EG). Die Existenz des 2-Hydrates wurde auf röntgenographischem Wege verfolgt. Die Messungen konnten bis zu

einer Temperatur von 240,3° C durchgeführt werden. Sie erstrecken sich in dem Temperaturbereich 57,2° bis 240,3° C von 71,73 bis 84,2 Gew.-% $CaBr_2$. Bei dieser Konzentration erhielt man nur noch einen dicken Kristallbrei, aus dem sich keine Lösung mehr abtrennen ließ. Eine Bestimmung der Löslichkeit war nicht mehr möglich.

2. Die Übergänge

Das aus den bisher ausgeführten Versuchen sich ergebende Bild des Zustandsdiagrammes des Systems $CaBr_2/H_2O$ (Abb. 9) zeigt eine sehr weitgehende Analogie zum System $CaCl_2/H_2O$. Es treten darin die gleichen Hydrate als Bodenkörper auf. Daher erhob sich die Frage, ob wie im System $CaCl_2/H_2O$ auch im System $CaBr_2/H_2O$ das 4-Hydrat in mehreren Modifikationen auftritt. Da diese Modifikationen, wenn sie existieren, eine verschiedene Löslichkeit aufweisen müssen, wurden die Übergänge des 6-Hydrates in das 4-Hydrat und des 4-Hydrates in das 2-Hydrat genauer untersucht. In den infrage kommenden Temperaturbereichen wurde die Löslichkeit innerhalb kleiner Temperaturschritte von einigen Zehntelgraden und weniger bestimmt. Für den Übergang des 6-Hydrates in das 4-Hydrat sind die Ergebnisse in Tab. 16 und in Abb. 10 wiedergegeben worden. In Tab. 16 bedeutet die Abkürzung Glgw. von unten bzw. oben in der Spalte 11, ob die Einstellung des Gleichgewichtes von einer unter- oder übersättigten Lösung aus erfolgte. Wie aus der Abbildung 10 zu entnehmen ist, liegen keine Anzeichen für das Auftreten einer anderen Modifikation des 4-Hydrates vor. Aus diesen genauen Messungen ist ferner zu entnehmen, daß der Umwandlungspunkt zwischen 6-Hydrat und 4-Hydrat bei einer Temperatur von 34,25° C liegt. Die Konzentration beträgt 66,18 Gew.-% $CaBr_2$. Weiterhin ist festzustellen, daß die Bereiche, in denen das 6- bzw. das 4-Hydrat instabil ist, nur sehr klein sind. Das liegt daran, daß die Kristallisationsfähigkeit der Hydrate des $CaBr_2$ sehr groß ist. Darum ist es schwierig, übersättigte Lösungen zu erhalten, die man mit dem bei der entsprechenden Konzentration instabilen Hydrat animpfen könnte, um so dessen Ausscheidung zu erreichen. Aus der Abb. 10 ist noch zu ersehen,

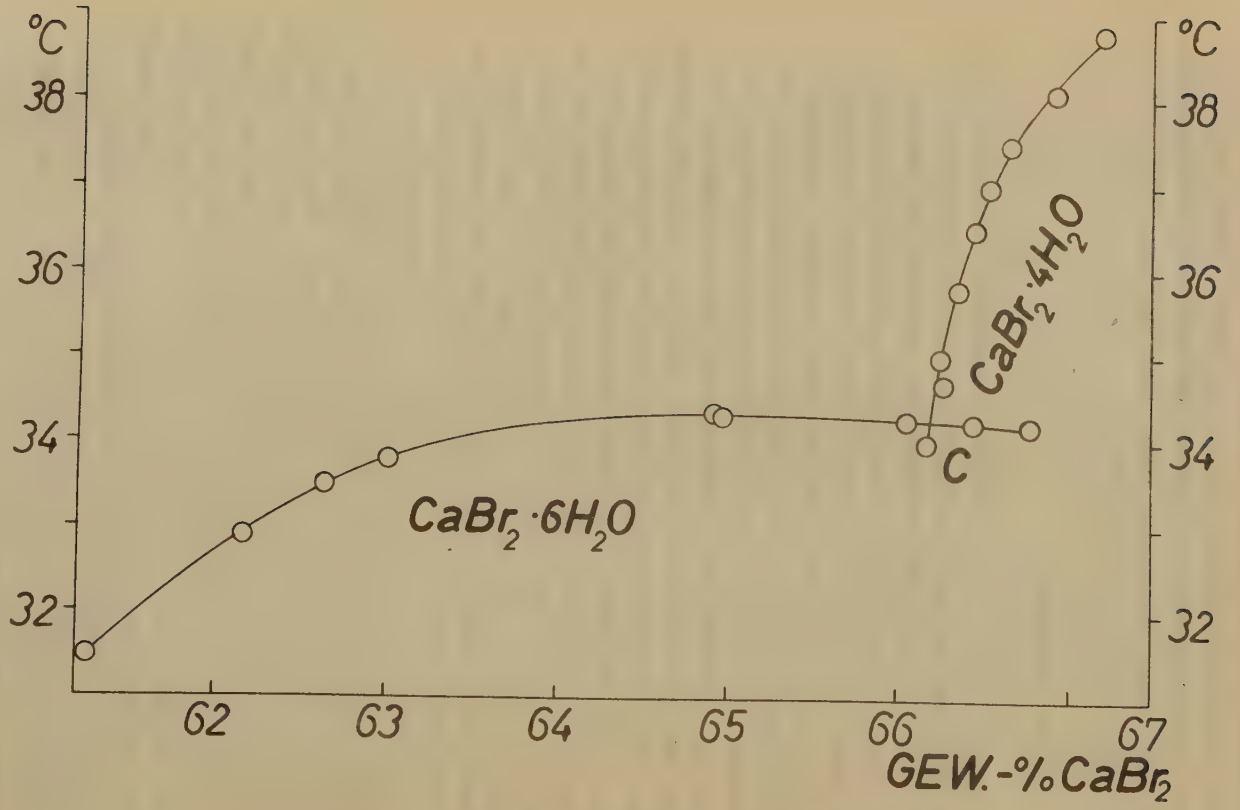


Abbildung 10

Tabelle 16

Löslichkeitsbestimmungen für den Übergang $CaBr_2 \cdot 6H_2O$ in $CaBr_2 \cdot 4H_2O$

| 1 | 2 Einw. g | 3 n/10-T ml | 4 $CaBr_2$ g | 5 $CaBr_2$ Gew.-% | 6 $CaBr_2$ Gew.-% | 7 Temp. °C | 8 Mol $H_2O$ | 11 Bemerk. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,5029 | 15,42 | 0,3002 | 61,29 | 61,27 | 31,5 | 6 | Glgw. v. unten |
| | 0,4663 | 14,29 | 0,2356 | 61,25 | | | | |
| 2 | 0,4200 | 13,06 | 0,2610 | 62,15 | 62,16 | 32,9 | 6 | - " - |
| | 0,3793 | 11,80 | 0,2358 | 62,17 | | | | |
| 3 | 0,4870 | 15,26 | 0,3051 | 62,65 | 62,63 | 33,5 | 6 | - " - |
| | 0,4090 | 12,81 | 0,2561 | 62,61 | | | | |
| 4 | 0,4379 | 13,80 | 0,2759 | 63,01 | 63,00 | 33,8 | 6 | - " - |
| | 0,4629 | 14,59 | 0,2916 | 62,99 | | | | |
| 5 | 0,3612 | 11,74 | 0,2347 | 64,97 | 64,96 | 34,3 | 6 | - " - |
| | 0,4128 | 13,41 | 0,2681 | 64,95 | | | | |
| 6 | 0,3511 | 11,60 | 0,2318 | 66,02 | 66,04 | 34,25 | 6 | Glgw. v. oben |
| | 0,3931 | 12,99 | 0,2597 | 66,06 | | | | |
| 7 | 0,3711 | 12,33 | 0,2465 | 66,43 | 66,44 | 34,22 | 6 | - " - |
| | 0,4110 | 13,66 | 0,2731 | 66,45 | | | | |
| 8 | 0,4315 | 14,42 | 0,2882 | 66,79 | 66,77 | 34,19 | 6 | - " - |
| | 0,3948 | 13,18 | 0,2635 | 66,75 | | | | |
| 9 | 0,3798 | 12,58 | 0,2515 | 66,22 | 66,24 | 35,0 | 4 | Glgw. v. unten |
| | 0,3747 | 12,42 | 0,2483 | 66,26 | | | | |
| 10 | 0,3863 | 12,82 | 0,2562 | 66,33 | 66,34 | 35,8 | 4 | - " - |
| | 0,4026 | 13,36 | 0,2671 | 66,35 | | | | |
| 11 | 0,4331 | 14,41 | 0,2880 | 66,50 | 66,52 | 37,0 | 4 | - " - |
| | 0,4074 | 13,56 | 0,2711 | 66,54 | | | | |
| 12 | 0,5983 | 19,95 | 0,3989 | 66,66 | 66,64 | 37,5 | 4 | - " - |
| | 0,4249 | 14,16 | 0,2831 | 66,62 | | | | |
| 13 | 0,5654 | 19,00 | 0,3798 | 67,17 | 67,18 | 38,8 | 4 | - " - |
| | 0,4472 | 15,03 | 0,3005 | 67,19 | | | | |
| 14 | 0,4792 | 16,04 | 0,3206 | 66,91 | 66,90 | 38,1 | 4 | Glgw. v. oben |
| | 0,4412 | 14,76 | 0,2951 | 66,88 | | | | |
| 15 | 0,3603 | 11,98 | 0,2394 | 66,45 | 66,43 | 36,5 | 4 | - " - |
| | 0,3942 | 13,10 | 0,2618 | 66,41 | | | | |
| 16 | 0,3952 | 13,10 | 0,2618 | 66,24 | 66,26 | 34,7 | 4 | - " - |
| | 0,4156 | 13,78 | 0,2754 | 66,27 | | | | |
| 17 | 0,4473 | 14,80 | 0,2959 | 66,15 | 66,17 | 34,0 | 4 | - " - |
| | 0,4205 | 13,92 | 0,2783 | 66,19 | | | | |

Fortsetzung Tabelle 16

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 | 0,3952<br>0,4156 | 13,10<br>13,78 | 0,2618<br>0,2754 | 66,24<br>66,27 | 66,26 | 34,7 | 4 | Glgw. v. oben |
| 17 | 0,4473<br>0,4205 | 14,80<br>13,92 | 0,2959<br>0,2783 | 66,15<br>66,19 | 66,17 | 34,0 | 4 | - " - |

daß das Maximum der Kurve BC des 6-Hydrates vor dem Umwandlungspunkt liegt. Das bedeutet, daß das 6-Hydrat schmilzt, bevor es sich in das 4-Hydrat umwandelt. Die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Punkten ist allerdings sehr klein; sie beträgt nur 0,1° C.

Der Übergang vom 4-Hydrat zum 2-Hydrat ist in Abb. 11 dargestellt. Die Meßergebnisse dazu finden sich in der Tab. 17. Auch diese Messungen geben keine Anhaltspunkte für das Auftreten einer weiteren Modifikation vom 4-Hydrat. Die Frage, ob das 4-Hydrat in mehreren Modifikationen auftritt, muß also verneint werden. Eine Verfolgung der Hydrate in den instabilen Bereich hinein, verlief hier völlig negativ. Der Umwandlungspunkt ergibt sich aus diesen Messungen bei einer Konzentration von 71,49 Gew.-% $CaBr_2$ zu t = 55,68° C. Wie aus der Lage des Schmelzpunktes des 4-Hydrates bei 56,6° C zu ersehen ist, erfolgt die Umwandlung des 4-Hydrates in das 2-Hydrat bevor das 4-Hydrat zum Schmelzen kommt.

3. Die Hydrate

In dem System $CaBr_2/H_2O$ treten im Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung als Bodenkörper das 6-, das 4- und das 2-Hydrat auf. Von diesen war nur das 6-Hydrat schon sicher bekannt. Welchem Teil der Löslichkeitskurve dieses Hydrat zuzurechnen ist, konnte auf Grund der Ergebnisse der indirekten Analyse nachgewiesen werden. Die Bestimmung des Schmelzpunktes des Hydrates ergab einen Wert von 34,35° C. Aus den genaueren Messungen der Übergänge ergibt sich, daß das 6-Hydrat in einem Konzentrationbereich von 46,87 - 66,18 Gew.-% $CaBr_2$ und dem Temperaturbereich zwischen -71,6° und + 34,35° C stabil ist.

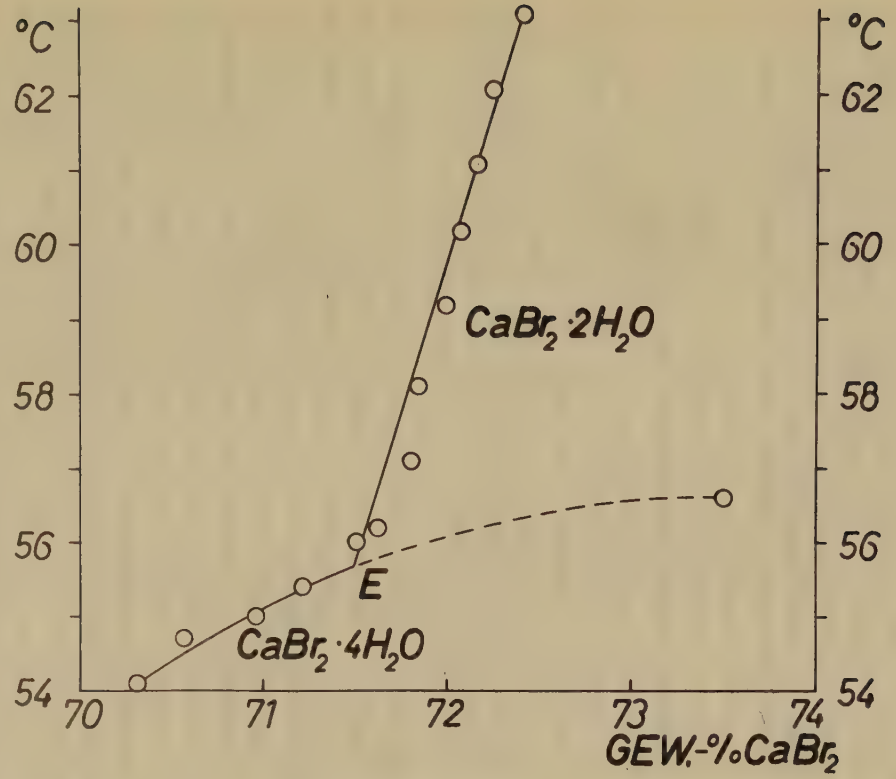


Abbildung 11

Tabelle 17

Löslichkeitsbestimmungen für den Übergang

$CaBr_2 \cdot 4H_2O$ in $CaBr_2 \cdot 2H_2O$

| 1 | 2 Einw. g | 3 n/10-T ml | 4 $CaBr_2$ g | 5 $CaBr_2$ Gew.-% | 6 $CaBr_2$ Gew.-% | 7 Temp. °C | 8 Mol $H_2O$ | 9 Meth. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,4060 | 14,29 | 0,2856 | 70,34 | | | | |
| | 0,4275 | 15,03 | 0,3005 | 70,30 | 70,32 | 54,1 | 4 | Rö. |
| 2 | 0,4326 | 15,28 | 0,3054 | 70,60 | | | | |
| | 0,3971 | 14,01 | 0,2801 | 70,54 | 70,57 | 54,7 | 4 | Rö. |
| 3 | 0,5016 | 17,81 | 0,3561 | 70,99 | | | | |
| | 0,4685 | 16,62 | 0,3323 | 70,93 | 70,96 | 55,0 | 4 | Rö. |
| 4 | 0,5165 | 18,39 | 0,3677 | 71,15 | | | | |
| | 0,4575 | 16,30 | 0,3258 | 71,23 | 71,21 | 55,4 | 4 | Rö. |
| 5 | 0,4196 | 15,01 | 0,3001 | 71,52 | | | | |
| | 0,4583 | 16,39 | 0,3276 | 71,48 | 71,50 | 56,0 | 2 | Rö. |
| 6 | 0,5640 | 20,20 | 0,4038 | 71,60 | | | | |
| | 0,5200 | 18,63 | 0,3725 | 71,63 | 71,62 | 56,2 | - | - |
| 7 | 0,3277 | 11,77 | 0,2352 | 71,77 | | | | |
| | 0,4406 | 15,83 | 0,3165 | 71,83 | 71,80 | 57,1 | 2 | Rö. |
| 8 | 0,3755 | 13,49 | 0,2697 | 71,83 | | | | |
| | 0,4079 | 14,66 | 0,2931 | 71,85 | 71,84 | 58,1 | - | - |
| 9 | 0,3049 | 10,98 | 0,2195 | 72,00 | | | | |
| | 0,4546 | 16,37 | 0,3272 | 71,98 | 71,99 | 59,2 | 2 | Rö. |
| 10 | 0,4276 | 15,41 | 0,3081 | 72,05 | | | | |
| | 0,3686 | 13,29 | 0,2657 | 72,09 | 72,07 | 60,2 | - | - |
| 11 | 0,4938 | 17,82 | 0,3562 | 72,14 | | | | |
| | 0,4232 | 15,28 | 0,3055 | 72,18 | 72,16 | 61,1 | - | - |
| 12 | 0,5851 | 21,15 | 0,4229 | 72,28 | | | | |
| | 0,3928 | 14,19 | 0,2837 | 72,22 | 72,25 | 62,1 | - | - |
| 13 | 0,5333 | 19,32 | 0,3863 | 72,43 | | | | |
| | 0,4607 | 16,60 | 0,3335 | 72,39 | 72,41 | 63,1 | 2 | Rö. |

Das in dem System auftretende 4-Hydrat, dessen Existenzbereich von 66,18 - 71,49 Gew.-% $CaBr_2$ bei einem Temperaturbereich zwischen +34,25° und +55,68° C reicht, wird von einigen Autoren auch schon erwähnt. Seine Existenz war aber bisher nicht sicher. Sie konnte auf Grund der Ergebnisse der

indirekten Analyse erwiesen werden. Für weitere Untersuchungen des 4-Hydrates wurde versucht, einzelne größere Kristalle zu züchten. Dies gelang, indem eine gesättigte Lösung schwach (etwa 0,1° C) unterkühlt und mit einem Kriställchen des 4-Hydrates angeimpft wurde. Durch Senken der Temperatur über einen Zeitraum von 2 - 3 Tagen um einige Zehntelgrade bildeten sich dann einzelne große Kristalle aus, die sich gut von der Mutterlauge befreien ließen. Das Ergebnis der Analyse solcher Kristalle zeigt Tab. 18. Die

Tabelle 18
Analysenwerte von $CaBr_2$ $4H_2O$-Kristallen

| | Einw. g | n/10-T ml | $CaBr_2$ g | $H_2O$ g | $CaBr_2$ mmol | $H_2O$ mmol | $CaBr_2$:$H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,4295 | 15,78 | 0,3155 | 0,1140 | 0,1578 | 0,6328 | 1 : 4,010 |
| 2. | 0,6079 | 22,33 | 0,4464 | 0,1615 | 0,2233 | 0,8966 | 1 : 4,015 |

Befreiung von anhaftender Mutterlauge erfolgte durch scharfes Absaugen auf der Fritte und anschließendes vorsichtiges Abpressen zwischen Filterpapier bei der Temperatur, bei der die Kristallisation erfolgt war. Das 4-Hydrat kristallisiert in langen rhombischen Nadeln, die allerdings eine ausgesprochene Neigung haben, parallel der Längsachse miteinander zu verwachsen, so daß sich breite, plattenförmige Kristallverwachsungen, die schon von P.I. K u z n e c o v (12) beobachtet wurden, ausbilden. Im Polarisationsmikroskop zeigen die Kristalle eine gerade Auslöschung parallel der Längsachse des Kristalles. Der Schmelzpunkt des 4-Hydrates liegt bei 56,6° C.

Aus der Kristallform und der Auslöschung ist zu schließen, daß das 4-Hydrat im rhombischen Kristallsystem kristallisiert. Es wurden daher von den Kristallen Debye-Scherrer-Aufnahmen und Goniometeraufnahmen gemacht. Versuche, durch Drehkristallaufnahmen die Gitterkonstante in Richtung der Längsachse der Kristalle zu bestimmen, scheiterten. Da die Kristalle sehr hygroskopisch sind, mußten sie zu diesem Zweck in ein Röhrchen eingebettet werden. Dazu wurde Paraffin ver-

wendet. Es gelang aber nicht, die Kristalle auf dem Kopf der Kamera zu justieren, da sie durch die Einbettung nur unvollständig im Justiermikroskop beobachtet werden konnten und außerdem stets schief in dem Glasröhrchen lagen. Versuche, die Goniometeraufnahmen, deren Werte in Tab. 19 angegeben sind, tetragonal, hexagonal oder rhomboedrisch zu indizieren, hatten keinen Erfolg. Es wurde daher eine Indizierung der Reflexe im rhombischen Kristallsystem versucht.

In einem Buch von R.W.M. D ' e y e und E. W a i t (43) wird eine Methode von H. L i p s o n (44) zur rhombischen Indizierung von Pulverdiagrammen angegeben. Für das rhombische Kristallsystem gilt die Gleichung:

$$\sin^2\vartheta = A\,h^2 + B\,k^2 + C\,l^2 \quad (1)$$

Durch Bildung der Differenz bestimmter $\sin^2\vartheta$-Werte z.B.

$$\sin^2\vartheta_{110} - \sin^2\vartheta_{010} = \sin^2\vartheta_{100} = A$$
$$\sin^2\vartheta_{101} - \sin^2\vartheta_{001} = \sin^2\vartheta_{100} = A$$
$$\sin^2\vartheta_{1kl} - \sin^2\vartheta_{0kl} = \sin^2\vartheta_{100} = A$$

ergibt sich die Konstante A. Analoges gilt für die Konstanten B und C. Man bildet also die Differenzen aus den gefundenen $\sin^2\vartheta$-Werten und stellt die Häufigkeit fest, mit der die einzelnen Differenzen auftreten. Die am häufigsten auftretenden Differenzen sind dann wahrscheinlich Konstanten der Gleichung (1). Mit den so gewonnenen Zahlenwerten für die Konstanten muß man nun aus der Gleichung (1) die $\sin^2\vartheta$-Werte für die verschiedenen Reflexe hkl berechnen und diese Werte dann mit den beobachteten $\sin^2\vartheta$-Werten vergleichen. Kristallisiert der zu untersuchende Kristall im rhombischen Kristallsystem, so müssen sich alle beobachteten $\sin^2$ -Werte für eine bestimmte Kombination der wahrscheinlichen Konstanten indizieren lassen. Ist das der Fall, dann hat man die Konstanten A, B und C der Gleichung (1) gefunden. Diese Methode wurde mit den für das 4-Hydrat des $CaBr_2$ gefundenen $\sin^2\vartheta$-Werten durchgeführt. Dabei ergab sich, daß sich sämtliche beobachteten $\sin^2\vartheta$-Werte mit den nachfolgenden Werten

Tabelle 19

Beobachtete und berechnete Röntgenreflexe des $CaBr_2 \cdot 4H_2O$

| Nr. | Wink. Grad | $\sin^2\vartheta$ beob. | hkl | $\sin^2\vartheta$ ber. | Int. | rel. Int. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 9,44 | 0,0269 | 002 | 0,0266 | m | 250 |
| 2 | 10,33 | 0,0322 | 020 | 0,0318 | schw | 60 |
| 3 | 11,04 | 0,0367 | 102 | 0,0368 | st | 310 |
| 4 | 11,81 | 0,0419 | 120 | 0,0419 | m | 190 |
| 5 | 12,77 | 0,0489 | 210 | 0,0487 | | |
| 6 | 12,77 | 0,0489 | 121 | 0,0486 | m | 250 |
| 7 | 13,62 | 0,0555 | 211 | 0,0553 | st | 300 |
| 8 | 15,02 | 0,0672 | 202 | 0,0674 | st | 380 |
| 9 | 15,62 | 0,0725 | 220 | 0,0725 | st | 380 |
| 10 | 15,97 | 0,0757 | 212 | 0,0753 | m | 260 |
| 11 | 16,64 | 0,0820 | 130 | 0,0816 | m | 170 |
| 12 | 18,32 | 0,0988 | 222 | 0,0991 | schw + | 100 |
| 13 | 19,02 | 0,1062 | 004 | 0,1066 | | |
| 14 | 19,02 | 0,1062 | 311 | 0,1062 | s. st | 890 |
| 15 | 19,60 | 0,1125 | 230 | 0,1122 | m | 200 |
| 16 | 20,54 | 0,1231 | 320 | 0,1234 | st | 480 |
| 17 | 21,32 | 0,1322 | 223 | 0,1324 | s.schw | 20 |
| 18 | 21,89 | 0,1390 | 232 | 0,1388 | m | 210 |
| 19 | 22,89 | 0,1513 | 303 | 0,1516 | m | 250 |
| 20 | 23,16 | 0,1547 | 214 | 0,1552 | schw | 80 |
| 21 | 23,51 | 0,1591 | 313 | 0,1595 | schw | 70 |
| 22 | 24,35 | 0,1700 | 331 | 0,1697 | schw + | 130 |
| 23 | 24,85 | 0,1766 | 105 | 0,1767 | s. schw | 20 |
| 24 | 25,06 | 0,1794 | 224 | 0,1790 | s. schw | 30 |
| 25 | 25,36 | 0,1835 | 323 | 0,1833 | schw | 50 |
| 26 | 26,15 | 0,1942 | 420 | 0,1946 | schw + | 130 |
| 27 | 27,90 | 0,2190 | 234 | 0,2187 | schw + | 100 |
| 28 | 28,93 | 0,2341 | 430 | 0,2343 | schw + | 100 |
| 29 | 30,49 | 0,2575 | 305 | 0,2581 | schw | 70 |
| 30 | 30,80 | 0,2622 | 510 | 0,2624 | schw + | 100 |
| 31 | 31,05 | 0,2660 | 315 | 0,2661 | schw | 80 |

für die Konstanten mit guter Genauigkeit, die Tab. 19 zeigt, indizieren lassen.

$$A = 0{,}01018, \qquad B = 0{,}00794, \qquad C = 0{,}00666$$

Die Konstanten A, B und C bedeuten die Abkürzungen für die folgenden Werte:

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2} \qquad B = \frac{\lambda^2}{4b^2} \qquad C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$$

Aus diesen Gleichungen können die Gitterkonstanten berechnet werden, da $\lambda$ bekannt ist. Die Aufnahmen wurden mit einer Kupferröhre und vorgeschaltetem Nickelfilter gemacht. $\lambda$ entspricht also der Wellenlänge der $K_\alpha$-Linie $\lambda = 1{,}5418$ Å (43). Die Gitterkonstanten ergeben sich dann zu:

$$a = 7{,}641 \text{ Å} \qquad b = 8{,}651 \text{ Å} \qquad c = 9{,}446 \text{ Å}$$

Um die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle und damit die röntgenographische Dichte berechnen zu können, wurde eine Dichtebestimmung des 4-Hydrates durchgeführt. Gearbeitet wurde nach der Pyknometermethode. Als Flüssigkeit mußte Petroleum verwendet werden, da sich herausgestellt hatte, daß sich das 4-Hydrat darin nicht löst und es so gleichzeitig gegen Luftfeuchtigkeit geschützt war. Die Dichte des 4-Hydrates berechnet sich nach der folgenden Gleichung:

$$\varrho = \frac{G_K \cdot \varrho_{Petr.}}{G_P + G_K - G_S}$$

In der Gleichung bedeutet $\varrho_{Petr.}$ die Dichte des Petroleums, $G_K$ das Gewicht der Kristalle, $G_P$ das Gewicht des mit Petroleum gefüllten Pyknometers und $G_S$ das Gewicht des mit Petroleum und den Kristallen $G_K$ gefüllten Pyknometers. Für die Dichtebestimmung mußte also zunächst die Dichte des Petroleums bestimmt werden. Zur Dichtebestimmung wurde ein geeichtes Pyknometer mit 5,003 ml Inhalt bei 20° C verwendet. Die Dichte des Petroleums ergab sich im Mittel zu 0,8016 g/ml. Für alle Gewichtsbestimmungen wurde das Pyknometer in einem Thermostaten auf 20° C temperiert. Das Gewicht des Pyknometers mit Petroleumfüllung betrug $G_P = 11{,}8785$ g. Die Ein-

waage an 4-Hydrat war $G_K$ = 0,4665 g und das Gewicht des Pyknometers mit Petroleum und den Kristallen $G_S$ = 12,1710 g. Daraus berechnet sich die Dichte des 4-Hydrates zu:

$$\rho = 2{,}149 \text{ g/cm}^3$$

Für die Berechnung der Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle gilt die Gleichung:

$$z = V_E \cdot \rho \cdot \frac{A}{M}$$

Darin bedeuten: $V_E$ das Volumen der Elementarzelle, das sich aus den Gitterkonstanten zu $V_E$ = 624,4 $\text{Å}^3$ berechnet, $\rho$ die Dichte des Stoffes, A die Avogadrosche Zahl = $6{,}0231 \cdot 10^{23}$ und M das Molekulargewicht des 4-Hydrates = 271,976. Durch Einsetzen der Werte erhält man für z den Wert 2,97. Das bedeutet, daß die Elementarzelle drei Formeleinheiten $CaBr_2 \cdot 4H_2O$ enthält. Berechnet man mit dem Wert z = 3 die Dichte aus der obigen Formel, so findet man

$$\rho_{\text{röntg.}} = 2{,}180 \text{ g/cm}^3$$

Dieser Wert stimmt mit dem experimentell gefundenen Wert gut überein. Die Abweichung beträgt 1,5 %. Diese Tatsache ist eine weitere Stütze für die Richtigkeit der oben durchgeführten Indizierung. Das Röntgendiagramm des 4-Hydrates ist in der Abb. 12 mit der Indizierung dargestellt.

Oberhalb einer Temperatur von 55,68° C steht mit der gesättigten Lösung das 2-Hydrat des Calciumbromids im Gleichgewicht. Die Existenz dieses Hydrates konnte durch die indirekte Analyse und durch ein eigenes Röntgendiagramm (s. Tab. 20 und Abb. 13) sichergestellt werden. Da die indirekte Analyse ab etwa 100° C versagte, konnten von hier ab nur noch die Röntgenaufnahmen zur Identifizierung herangezogen werden. Dies war bis etwa 150° C noch möglich. Bei darüberliegenden Temperaturen konnte eine Trennung von Bodenkörper und Lösung durch Filtration nur noch in so ungenügendem Maße erreicht werden, daß das erhaltene Produkt nicht mehr für Röntgenaufnahmen eingesetzt werden konnte, da der Gehalt des verbleibenden Bodenkörpers an Lösung zu groß war. Wie stark die Verunreinigung des abgesaugten Bodenkörpers mit Lösung war, zei-

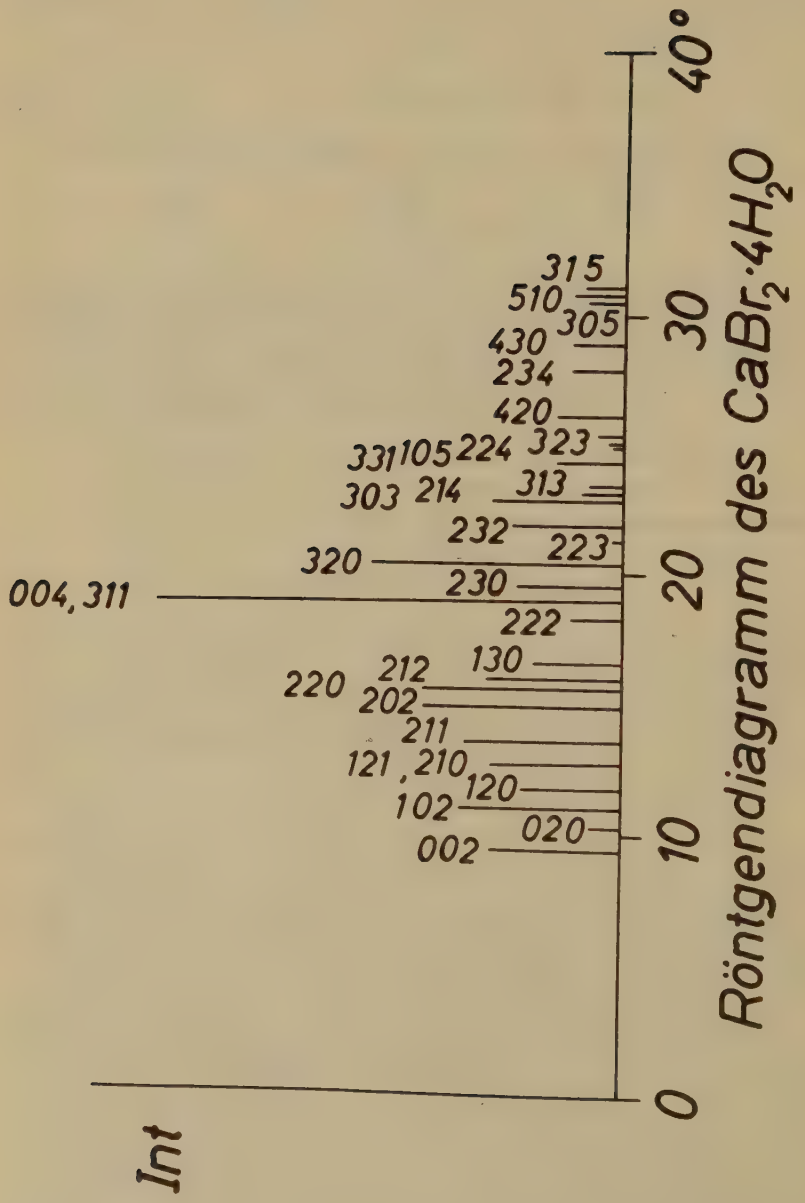


Abbildung 12

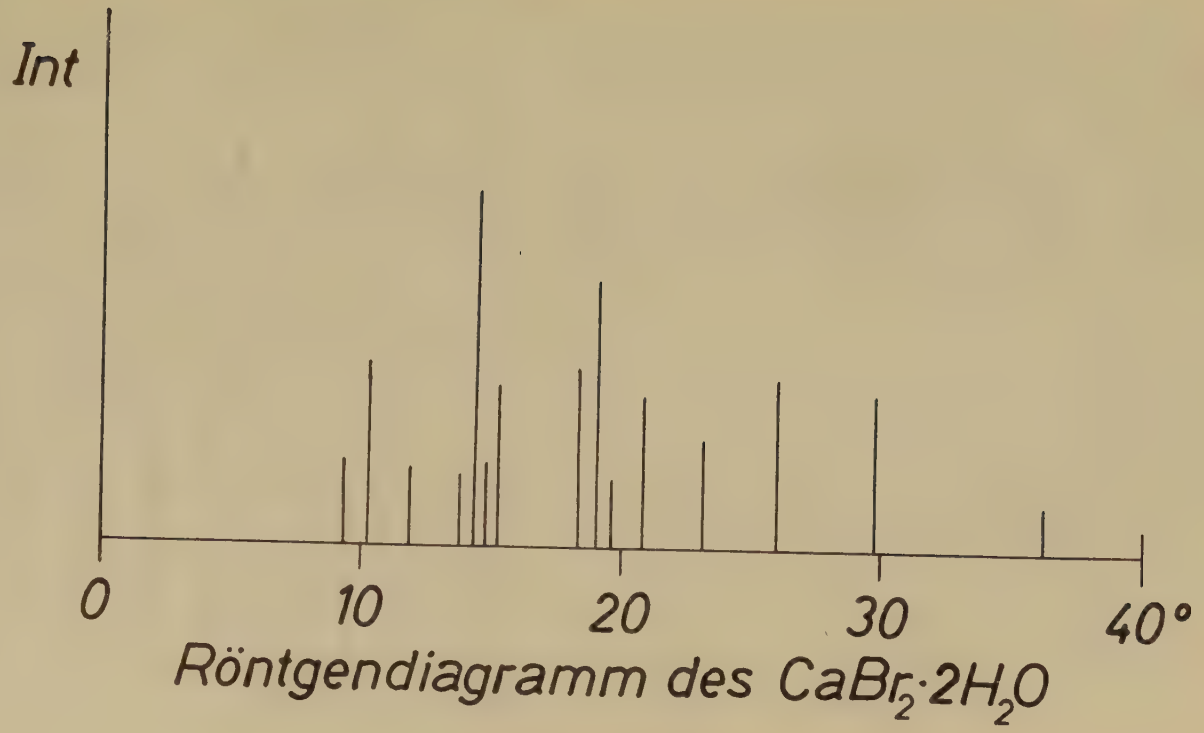


Abbildung 13

Tabelle 20
Röntgenreflexe des $CaBr_2 \cdot 2H_2O$

| Nr. | Winkel-grad | $\sin^2\vartheta$ beob. | Int. |
|---|---|---|---|
| 1 | 9,36 | 0,0265 | 160 |
| 2 | 10,27 | 0,0318 | 350 |
| 3 | 11,86 | 0,0422 | 150 |
| 4 | 13,78 | 0,0568 | 140 |
| 5 | 14,35 | 0,0614 | 680 |
| 6 | 14,77 | 0,0650 | 160 |
| 7 | 15,25 | 0,0692 | 310 |
| 8 | 18,36 | 0,0992 | 340 |
| 9 | 19,00 | 0,1060 | 510 |
| 10 | 19,59 | 0,1124 | 130 |
| 11 | 20,81 | 0,1262 | 290 |
| 12 | 23,15 | 0,1546 | 210 |
| 13 | 26,00 | 0,1922 | 330 |
| 14 | 29,74 | 0,2461 | 300 |
| 15 | 36,18 | 0,3485 | 90 |

gen auch die direkten Analysenergebnisse der Messungen 13 und 15 in Tab. 15, Spalte 8. Der Existenzbereich des 2-Hydrates kann also nur von 71,49 - 77,49 Gew.-% $CaBr_2$ als gesichert angesehen werden. Über diese Konzentration hinaus, die bei 153° C erreicht wird, sind über die Existenz des 2 Hydrates und evtl. eines 1-Hydrates aus Löslichkeitsuntersuchungen keine Angaben mehr zu machen. Das 2-Hydrat fällt aus der Lösung als ein feines kristallines Produkt aus. Versuche zur Züchtung großer Kristalle schlugen fehl, so daß eine Bestimmung des Schmelzpunktes nicht möglich war.

## II. Das System Calciumjodid-Wasser

### 1. Die Löslichkeitskurven

Da sich beim System Calciumbromid-Wasser gezeigt hatte, daß sich durch den Zusatz von HBr teilweise erhebliche Ab-

Tabelle 21

Löslichkeitsbestimmungen von 0 - 55,10 Gew.-% $CaJ_2$

| 1 | 2<br>Einw.<br>g | 3<br>n/10-T<br>ml | 4<br>$CaJ_2$<br>g | 5<br>$CaJ_2$<br>Gew.-% | 6<br>$CaJ_2$<br>Gew.-% | 7<br>Temp.<br>°C | 8<br>Boden-<br>körper |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4,6530 | 18,89 | 0,5551 | 11,93 | 11,96 | - 2,6 | Eis |
| | 3,8616 | 15,75 | 0,4630 | 11,99 | | | |
| 2 | 2,4606 | 18,48 | 0,5433 | 22,08 | 22,10 | - 6,5 | Eis |
| | 2,3161 | 17,42 | 0,5121 | 22,11 | | | |
| 3 | 1,5662 | 14,36 | 0,4221 | 26,95 | 26,97 | - 9,4 | Eis |
| | 1,7477 | 16,05 | 0,4717 | 26,99 | | | |
| 4 | 1,9000 | 20,11 | 0,5911 | 31,11 | 31,13 | -12,7 | Eis |
| | 1,4242 | 15,09 | 0,4435 | 31,14 | | | |
| 5 | 1,1494 | 15,42 | 0,4531 | 39,42 | 34,39 | -16,1 | Eis |
| | 1,0699 | 14,33 | 0,4211 | 39,36 | | | |
| 6 | 1,3656 | 17,54 | 0,5155 | 37,75 | 37,77 | -20,6 | Eis |
| | 1,2710 | 16,34 | 0,4802 | 37,78 | | | |
| 7 | 1,5059 | 20,73 | 0,6093 | 40,46 | 40,45 | -24,8 | Eis |
| | 1,1649 | 16,02 | 0,4711 | 40,44 | | | |
| 8 | 1,2124 | 17,79 | 0,5228 | 43,13 | 43,10 | -30,3 | Eis |
| | 1,0246 | 15,01 | 0,4413 | 43,07 | | | |
| 9 | 0,9411 | 14,34 | 0,4215 | 44,79 | 44,77 | -34,0 | Eis |
| | 1,1158 | 16,99 | 0,4993 | 44,75 | | | |
| 10 | 0,8880 | 13,97 | 0,4105 | 46,23 | 46,25 | -37,2 | Eis |
| | 0,9334 | 14,69 | 0,4318 | 46,26 | | | |
| 11 | 0,8425 | 13,61 | 0,4001 | 47,49 | 47,48 | -41,2 | Eis |
| | 0,8348 | 13,48 | 0,3962 | 47,46 | | | |
| 12 | 0,8031 | 13,31 | 0,3911 | 48,70 | 48,69 | -44,7 | Eis |
| | 0,8578 | 14,21 | 0,4176 | 48,68 | | | |
| 13 | 0,7470 | 12,60 | 0,3702 | 49,56 | 49,58 | -49,1 | Eis |
| | 0,7079 | 11,95 | 0,3511 | 49,60 | | | |
| 14 | 0,7812 | 13,37 | 0,3930 | 50,31 | 50,33 | -52,2 | Eis |
| | 0,7434 | 12,73 | 0,3743 | 50,35 | | | |
| 15 | 0,7354 | 12,70 | 0,3732 | 50,75 | 50,73 | -53,1 | Eis |
| | 0,7576 | 13,07 | 0,3841 | 50,70 | | | |
| 16 | 0,8302 | 14,49 | 0,4259 | 51,30 | 51,32 | -56,5 | Eis |
| | 0,7310 | 12,77 | 0,3753 | 51,34 | | | |

Fortsetzung Tabelle 21

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 17 | 0,7379 | 13,11 | 0,3854 | 52,23 | 52,25 | -61,6 | Eis |
| | 0,7208 | 12,82 | 0,3767 | 52,26 | | | |
| 18 | 0,6576 | 11,85 | 0,3482 | 52,95 | 52,94 | -66,3 | Eis |
| | 0,7465 | 13,44 | 0,3951 | 52,93 | | | |
| 19 | 0,8268 | 15,12 | 0,4444 | 53,75 | 53,78 | -70,6 | Eis |
| | 0,7431 | 13,60 | 0,3998 | 53,80 | | | |
| 20 | 0,6848 | 12,72 | 0,3739 | 54,60 | 54,59 | -75,8 | Eis |
| | 0,7380 | 13,70 | 0,4027 | 54,57 | | | |
| 21 | 0,7411 | 13,90 | 0,4085 | 55,12 | 55,10 | -80,7 | Eis |
| | 0,7936 | 14,87 | 0,4371 | 55,08 | | | |

weichungen in der Löslichkeit ergaben, wurde beim System Calciumjodid-Wasser auf einen Zusatz von HJ verzichtet. Die Bodenkörperbestimmung fand statt, indem an einzelnen Stellen der Löslichkeitskurven die Untersuchung mit Zusatz von HJ durchgeführt wurde, um den Bodenkörper zu bestimmen. Die Existenzbereiche der einzelnen Hydrate können dann aus den Knickpunkten der Löslichkeitskurve entnommen werden.

Die Eiskurve, d.h. die Löslichkeitskurve, bei der Eis als Bodenkörper im Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung steht, ist in Abb. 14 durch den Kurvenast ABD dargestellt worden. Die Meßwerte dazu finden sich in Tab. 21. Die Messungen reichen von 0 bis -80,7° C und einer Konzentration von 0 - 55,10 Gew.-% $CaJ_2$.

Messungen mit dem schon bekannten 6-Hydrat des $CaJ_2$ konnten in einem Konzentrationsbereich von 60,14 - 75,11 Gew.-% $CaJ_2$, der einem Temperaturintervall von -44,0 bis +40,5° C entspricht, vorgenommen werden. Diese Messungen finden sich in Tab. 22. In Abb. 14 ist der Verlauf durch den Kurvenast EF wiedergegeben. Die Bestimmung der Zusammensetzung des Hydrates erfolgte nach der indirekten Analysenmethode. Die Werte dieser Bestimmung sind in Tab. 23 zusammengestellt.

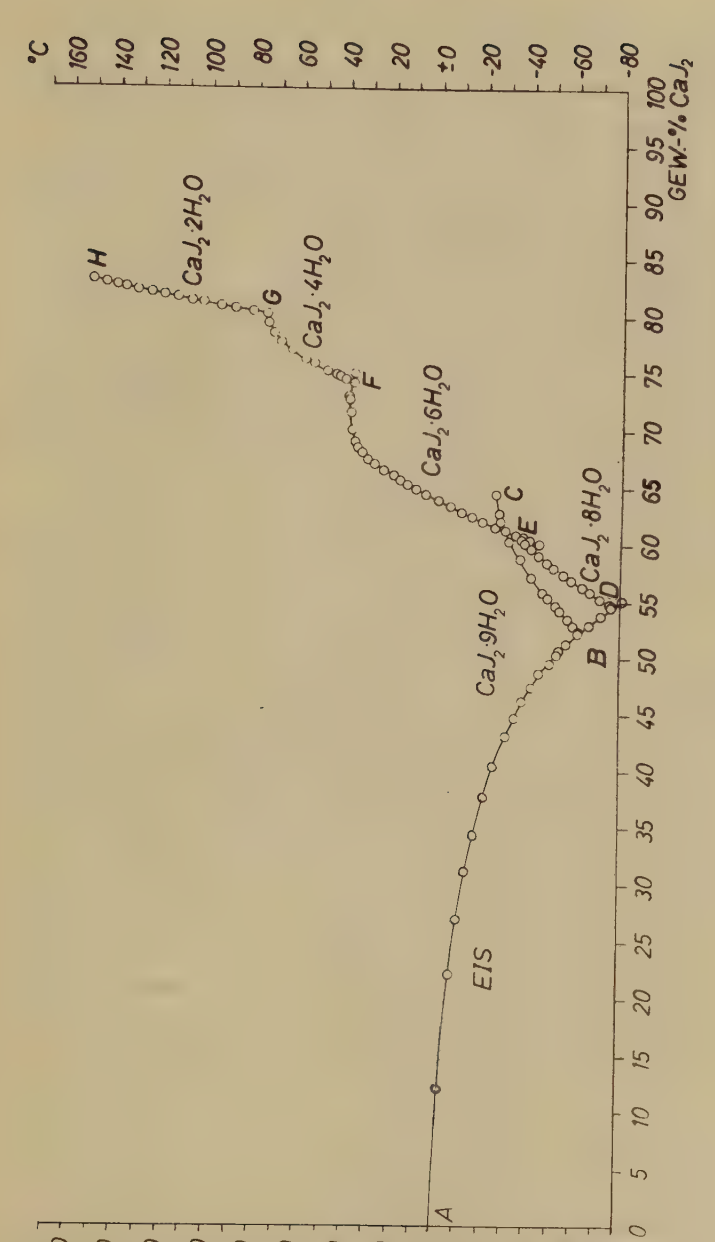


Abbildung 14

Tabelle 22

Löslichkeitsbestimmungen von 60,14 - 75,11 Gew.-% $CaJ_2$

| 1 | 2<br>Einw.<br>g | 3<br>n/10-T<br>ml | 4<br>$CaJ_2$<br>g | 5<br>$CaJ_2$<br>Gew.-% | 6<br>$CaJ_2$<br>Gew.-% | 7<br>Temp.<br>°C | 8<br>Mol<br>$H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,5571 | 13,81 | 0,4058 | 72,84 | 72,82 | +40,2 | 6 |
| | 0,4902 | 12,14 | 0,3569 | 72,80 | | | |
| 2 | 0,4368 | 10,65 | 0,3129 | 71,63 | 71,65 | +39,8 | 6 |
| | 0,4765 | 11,62 | 0,3415 | 71,67 | | | |
| 3 | 0,4777 | 11,39 | 0,3349 | 70,11 | 70,14 | +39,0 | 6 |
| | 0,5842 | 13,95 | 0,4099 | 70,17 | | | |
| 4 | 0,3192 | 7,50 | 0,2205 | 69,08 | 69,10 | +37,9 | 6 |
| | 0,4402 | 10,35 | 0,3042 | 69,11 | | | |
| 5 | 0,4805 | 11,22 | 0,3297 | 68,62 | 68,60 | +36,5 | 6 |
| | 0,4354 | 10,16 | 0,2986 | 68,58 | | | |
| 6 | 0,6169 | 14,30 | 0,4203 | 68,13 | 68,16 | +35,1 | 6 |
| | 0,4692 | 10,88 | 0,3199 | 68,18 | | | |
| 7 | 0,4288 | 9,86 | 0,2899 | 67,60 | 67,57 | +32,0 | 6 |
| | 0,3799 | 8,73 | 0,2566 | 67,54 | | | |
| 8 | 0,3786 | 8,65 | 0,2543 | 67,17 | 67,15 | +29,1 | 6 |
| | 0,4680 | 10,69 | 0,3142 | 67,13 | | | |
| 9 | 0,3894 | 8,82 | 0,2592 | 66,57 | 66,60 | +25,0 | 6 |
| | 0,4629 | 10,49 | 0,3084 | 66,63 | | | |
| 10 | 0,4516 | 10,16 | 0,2987 | 66,14 | 66,15 | +20,6 | 6 |
| | 0,4358 | 9,81 | 0,2883 | 66,15 | | | |
| 11 | 0,4169 | 9,32 | 0,2739 | 65,70 | 65,73 | +17,9 | 6 |
| | 0,4650 | 10,40 | 0,3058 | 65,76 | | | |
| 12 | 0,6292 | 13,99 | 0,4111 | 65,34 | 65,36 | +14,6 | 6 |
| | 0,5672 | 12,62 | 0,3708 | 65,37 | | | |
| 13 | 0,5820 | 13,87 | 0,3782 | 64,98 | 64,96 | +10,9 | 6 |
| | 0,4435 | 9,80 | 0,2880 | 64,94 | | | |
| 14 | 0,4780 | 10,48 | 0,3080 | 64,43 | 64,45 | + 6,3 | 6 |
| | 0,4546 | 9,97 | 0,2931 | 64,47 | | | |
| 15 | 0,5709 | 12,43 | 0,3653 | 63,99 | 63,96 | + 0,8 | 6 |
| | 0,4550 | 9,90 | 0,2909 | 63,93 | | | |
| 16 | 0,6261 | 13,51 | 0,3971 | 63,43 | 63,42 | - 4,6 | 6 |
| | 0,6144 | 13,25 | 0,3895 | 63,40 | | | |

Fortsetzung Tabelle 22

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 17 | 0,4987 | 10,66 | 0,3133 | 62,82 | 62,86 | - 9,5 | 6 |
| | 0,5597 | 11,98 | 0,3520 | 62,89 | | | |
| 18 | 0,4525 | 9,62 | 0,2828 | 62,50 | 62,49 | -14,0 | 6 |
| | 0,4091 | 8,70 | 0,2556 | 62,48 | | | |
| 19 | 0,4334 | 9,15 | 0,2688 | 62,02 | 62,04 | -18,9 | 6 |
| | 0,4599 | 9,71 | 0,2854 | 62,06 | | | |
| 20 | 0,5561 | 11,65 | 0,3425 | 61,59 | 61,58 | -24,2 | 6 |
| | 0,5616 | 11,76 | 0,3457 | 61,56 | | | |
| 21 | 0,5589 | 11,65 | 0,3425 | 61,29 | 61,29 | -29,0 | 6 |
| | 0,5507 | 11,48 | 0,3375 | 61,28 | | | |
| 22 | 0,4512 | 9,36 | 0,2752 | 60,88 | 60,84 | -33,8 | 6 |
| | 0,5204 | 10,76 | 0,3164 | 60,80 | | | |
| 23 | 0,7162 | 14,79 | 0,4347 | 60,70 | 60,71 | -36,9 | 6 |
| | 0,4490 | 9,27 | 0,2726 | 60,71 | | | |
| 24 | 0,6657 | 13,68 | 0,4020 | 60,39 | 60,42 | -39,8 | 6 |
| | 0,7049 | 14,50 | 0,4261 | 60,45 | | | |
| 25 | 0,6656 | 13,61 | 0,4000 | 60,10 | 60,14 | -44,0 | 6 |
| | 0,7376 | 15,10 | 0,4438 | 60,17 | | | |
| 26 | 0,4486 | 11,47 | 0,3370 | 75,12 | 75,11 | +38,0 | 6 |
| | 0,5069 | 12,95 | 0,3806 | 75,09 | | | |
| 27 | 0,5679 | 13,96 | 0,4152 | 73,11 | 73,11 | +40,5 | 6 |

Tabelle 23

Bestimmung und Berechnung des Bodenkörpers nach der indirekten Analysenmethode für $CaJ_2 \cdot 6H_2O$

| | | Einw. g | n/10-T ml | $CaJ_2$ g | n/100 KOH | HJ mg | HJ Gew.-% | $H_2O$ g | t °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | M | 0,5139 | 12,04 | 0,3538 | 3,21 | 4,1 | 0,80 | 0,1560 | +37,2 |
| | G | 0,4786 | 11,61 | 0,3413 | 1,17 | 1,5 | 0,31 | 0,1358 | |
| 2. | M | 0,4163 | 9,31 | 0,2735 | 2,58 | 3,3 | 0,79 | 0,1395 | +27,7 |
| | G | 0,4477 | 10,70 | 0,3145 | 1,02 | 1,3 | 0,29 | 0,1319 | |
| 3. | M | 0,5831 | 12,92 | 0,3799 | 5,39 | 6,9 | 1,18 | 0,1963 | +12,9 |
| | G | 0,5156 | 12,45 | 0,3658 | 1,25 | 1,6 | 0,31 | 0,1482 | |
| 4. | M | 0,4854 | 10,46 | 0,3074 | 3,13 | 4,0 | 0,82 | 0,1744 | - 5,0 |
| | G | 0,5039 | 13,19 | 0,3535 | 0,94 | 1,2 | 0,24 | 0,1492 | |
| 5. | M | 0,6023 | 12,69 | 0,3730 | 5,55 | 7,1 | 1,18 | 0,2222 | -20,2 |
| | G | 0,5228 | 12,57 | 0,3696 | 1,02 | 1,3 | 0,25 | 0,1519 | |
| 6. | M | 0,6486 | 13,27 | 0,3901 | 4,22 | 5,4 | 0,83 | 0,2531 | -30,1 |
| | G | 0,6178 | 14,52 | 0,4267 | 1,33 | 1,7 | 0,28 | 0,1894 | |

| | $\frac{s'}{s}$ | $c\frac{s'}{s}$ | $w\frac{s'}{s}$ | C' | W' | C | W | C : W |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,366 | 129,4 | 57,1 | 0,2119 | 0,0787 | 0,721 | 4,369 | 1 : 6,06 |
| 2. | 0,394 | 111,5 | 56,9 | 0,2030 | 0,0750 | 0,691 | 4,163 | 1 : 6,02 |
| 3. | 0,232 | 88,1 | 45,5 | 0,2777 | 0,1027 | 0,945 | 5,698 | 1 : 6,03 |
| 4. | 0,300 | 92,2 | 52,3 | 0,2613 | 0,0969 | 0,889 | 5,378 | 1 : 6,05 |
| 5. | 0,183 | 68,3 | 40,7 | 0,3013 | 0,1112 | 1,025 | 6,170 | 1 : 6,02 |
| 6. | 0,315 | 122,8 | 79,7 | 0,3039 | 0,1097 | 1,034 | 6,257 | 1 : 6,05 |

Tabelle 24

Bestimmung und Berechnung des Bodenkörpers nach der indirekten Analysenmethode für $CaJ_2 \cdot 8H_2O$

| | | Einw. g | n/10-T ml | $CaJ_2$ g | n/100 KOH | HJ mg | HJ Gew.-% | $H_2O$ g | t °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | M | 0,6351 | 12,93 | 0,3801 | 10,19 | 14,3 | 2,25 | 0,2407 | -39,5 |
| | G | 0,3948 | 8,66 | 0,2546 | 2,42 | 3,1 | 0,79 | 0,1371 | |
| 2. | M | 0,8068 | 15,24 | 0,4479 | 17,59 | 22,5 | 2,79 | 0,3364 | -45,8 |
| | G | 0,4526 | 9,62 | 0,2828 | 3,75 | 4,8 | 1,06 | 0,1650 | |
| 3. | M | 0,8786 | 16,03 | 0,4713 | 14,62 | 18,7 | 2,13 | 0,3886 | -69,7 |
| | G | 0,4274 | 8,91 | 0,2620 | 3,05 | 3,9 | 0,91 | 0,1615 | |
| 4. | M | 0,7124 | 13,31 | 0,3912 | 15,87 | 20,3 | 2,85 | 0,3009 | -74,3 |
| | G | 0,6012 | 13,06 | 0,3839 | 3,52 | 4,5 | 0,75 | 0,2128 | |

| | $\frac{s'}{s}$ | $c \frac{s'}{s}$ | $w \frac{s'}{s}$ | C' | W' | C | W | C : W |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,217 | 82,4 | 52,2 | 0,1722 | 0,0849 | 0,586 | 4,712 | 1 : 8,04 |
| 2. | 0,213 | 96,5 | 72,5 | 0,1863 | 0,0925 | 0,634 | 5,134 | 1 : 8,10 |
| 3. | 0,209 | 98,3 | 81,0 | 0,1637 | 0,0805 | 0,557 | 4,469 | 1 : 8,02 |
| 4. | 0,222 | 86,7 | 66,7 | 0,2972 | 0,1461 | 1,011 | 8,108 | 1 : 8,02 |

In einem Temperaturbereich von -35,9 bis -76,1° C konnte die Existenz eines 8-Hydrates als Bodenkörper im Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung anhand der Meßwerte aus der indirekten Analyse (s. Tab. 24) festgestellt werden. Der Konzentrationsbereich reicht von 54,60 - 60,53 Gew.-% $CaJ_2$. Die in der Tab. 25 zusammengestellten Meßwerte entsprechen dem Kurvenast DE in der Abb. 14.

Tabelle 25

Löslichkeitsbestimmungen von 54,60 - 60,53 Gew.-% $CaJ_2$

| 1 | 2<br>Einw.<br>g | 3<br>n/10-T<br>ml | 4<br>$CaJ_2$<br>g | 5<br>$CaJ_2$<br>Gew.-% | 6<br>$CaJ_2$<br>Gew.-% | 7<br>Temp.<br>°C | 8<br>Mol<br>$H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,2794 | 5,75 | 0,1691 | 60,52 | 60,53 | -35,9 | 8 |
| | 0,4181 | 8,61 | 0,2531 | 60,54 | | | |
| 2 | 0,3716 | 7,61 | 0,2236 | 60,17 | 60,20 | -37,8 | 8 |
| | 0,4070 | 8,34 | 0,2451 | 60,22 | | | |
| 3 | 0,5102 | 10,36 | 0,3045 | 59,68 | 59,68 | -40,4 | 8 |
| | 0,4554 | 9,25 | 0,2718 | 59,68 | | | |
| 4 | 0,6916 | 13,90 | 0,4085 | 59,07 | 59,05 | -43,7 | 8 |
| | 0,7060 | 14,18 | 0,4167 | 59,02 | | | |
| 5 | 0,5886 | 11,71 | 0,3443 | 58,50 | 58,53 | -47,4 | 8 |
| | 0,4789 | 9,54 | 0,2804 | 58,55 | | | |
| 6 | 0,5045 | 9,96 | 0,2927 | 58,02 | 58,00 | -50,5 | 8 |
| | 0,6065 | 11,96 | 0,3516 | 57,97 | | | |
| 7 | 0,5151 | 10,06 | 0,2956 | 57,39 | 57,41 | -54,8 | 8 |
| | 0,5603 | 10,95 | 0,3218 | 57,43 | | | |
| 8 | 0,5019 | 9,72 | 0,2857 | 56,92 | 56,95 | -58,2 | 8 |
| | 0,5447 | 10,56 | 0,3103 | 56,97 | | | |
| 9 | 0,6931 | 13,29 | 0,3906 | 56,36 | 56,32 | -63,0 | 8 |
| | 0,7077 | 13,55 | 0,3982 | 56,27 | | | |
| 10 | 0,4875 | 9,28 | 0,2727 | 55,94 | 55,91 | -66,5 | 8 |
| | 0,5671 | 10,78 | 0,3169 | 55,88 | | | |
| 11 | 0,6912 | 13,00 | 0,3821 | 55,28 | 55,24 | -71,0 | 8 |
| | 0,6685 | 12,55 | 0,3690 | 55,24 | | | |
| 12 | 0,4427 | 8,24 | 0,2422 | 54,71 | 54,83 | -75,0 | 8 |
| | 0,3718 | 6,95 | 0,2043 | 54,95 | | | |
| 13 | 0,5689 | 10,57 | 0,3107 | 54,61 | 54,60 | -76,1 | 8 |
| | 0,6850 | 12,72 | 0,3739 | 54,59 | | | |

Tabelle 26

Bestimmung und Berechnung des Bodenkörpers nach der indirekten Analysenmethode für $CaJ_2 \cdot 9H_2O$

| | | Einw. g | n/10-T ml | $CaJ_2$ g | n/100 KOH | HJ mg | HJ Gew.-% | $H_2O$ g | t °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | M | 0,4809 | 7,88 | 0,2317 | 17,74 | 22,7 | 4,72 | 0,2265 | |
| | G | 0,4181 | 8,12 | 0,2386 | 6,88 | 8,8 | 2,10 | 0,1707 | -58,0 |
| 2. | M | 0,6139 | 10,90 | 0,3205 | 30,88 | 39,5 | 6,44 | 0,2539 | |
| | G | 0,6230 | 12,79 | 0,3760 | 10,32 | 13,2 | 2,12 | 0,2338 | -46,0 |
| 3. | M | 0,6535 | 13,03 | 0,3830 | 20,17 | 25,8 | 3,95 | 0,2447 | |
| | G | 0,6125 | 12,97 | 0,3811 | 7,04 | 9,0 | 1,47 | 0,2224 | -35,6 |

| | $\frac{s'}{s}$ | c $\frac{s'}{s}$ | w $\frac{s'}{s}$ | C' | W' | C | W | C : W |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,388 | 89,5 | 87,5 | 0,1491 | 0,0832 | 0,507 | 4,618 | 1 : 9,11 |
| 2. | 0,334 | 107,1 | 84,8 | 0,2689 | 0,1490 | 0,915 | 8,272 | 1 : 9,04 |
| 3. | 0,349 | 133,6 | 85,4 | 0,2475 | 0,1370 | 0,842 | 7,603 | 1 : 9,03 |

Bei tiefen Temperaturen konnte noch eine Kurve BC aufgenommen werden, die einem 9-Hydrat des $CaJ_2$ entspricht, wie aus den Analysenwerten der Tab. 26 hervorgeht. Diese Kurve, deren Meßwerte sich in Tab. 27 finden, reicht von -61,9 bis -25,7° C mit einem Konzentrationsbereich von 52,35 - 62,81 Gew.-% $CaJ_2$. Die Bedingungen für die Abscheidung des 9- und des 8-Hydrates werden unter C. II. 2. (Seite 91) besprochen.

Tabelle 27

Löslichkeitsbestimmungen von 52,35 - 62,81 Gew.-% $CaJ_2$

| 1 | 2 Einw. g | 3 n/10-T ml | 4 $CaJ_2$ g | 5 $CaJ_2$ Gew.-% | 6 $CaJ_2$ Gew.-% | 7 Temp. °C | 8 Mol $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,7705 | 13,71 | 0,4031 | 52,32 | 52,35 | -61,9 | Kryoh. |
| | 0,8106 | 14,44 | 0,4245 | 52,37 | | | |
| 2 | 0,6794 | 12,23 | 0,3595 | 52,91 | 52,90 | -59,2 | 9 |
| | 0,5168 | 9,30 | 0,2733 | 52,88 | | | |
| 3 | 0,8479 | 15,42 | 0,4531 | 53,44 | 53,46 | -56,9 | 9 |
| | 1,0343 | 18,82 | 0,5531 | 53,48 | | | |
| 4 | 0,6492 | 11,98 | 0,3520 | 54,22 | 54,20 | -53,2 | 9 |
| | 0,8049 | 14,84 | 0,4361 | 54,18 | | | |
| 5 | 0,6384 | 11,87 | 0,3489 | 54,65 | 54,68 | -51,4 | 9 |
| | 0,7278 | 13,55 | 0,3982 | 54,71 | | | |
| 6 | 0,8549 | 16,11 | 0,4736 | 55,40 | 55,38 | -48,0 | 9 |
| | 0,8248 | 15,53 | 0,4566 | 55,36 | | | |
| 7 | 0,7072 | 13,43 | 0,3948 | 55,83 | 55,85 | -45,8 | 9 |
| | 0,8154 | 15,50 | 0,4556 | 55,87 | | | |
| 8 | 0,7452 | 14,52 | 0,4267 | 57,26 | 57,20 | -40,5 | 9 |
| | 0,7245 | 14,09 | 0,4140 | 57,14 | | | |
| 9 | 0,8162 | 16,31 | 0,4794 | 58,74 | 58,78 | -35,8 | 9 |
| | 0,6810 | 13,63 | 0,4006 | 58,82 | | | |
| 10 | 0,8343 | 17,11 | 0,5028 | 60,27 | 60,32 | -30,5 | 9 |
| | 0,8645 | 17,76 | 0,5219 | 60,37 | | | |
| 11 | 0,7265 | 15,36 | 0,4514 | 62,13 | 62,10 | -26,8 | 9 |
| | 0,6459 | 13,64 | 0,4009 | 62,07 | | | |
| 12 | 0,8123 | 17,37 | 0,5106 | 62,87 | 62,81 | -25,7 | 9 |
| | 0,7058 | 15,07 | 0,4429 | 62,75 | | | |

Oberhalb einer Temperatur von 40,5° C steht mit der gesättigten Lösung bis zu einer Temperatur von 76,5° C das 4-Hydrat des $CaJ_2$ im Gleichgewicht. Die Meßdaten für die Kurve FG, die einen Konzentrationsbereich von 74,27 - 80,31 Gew.-% $CaJ_2$ aufweist, sind in Tab. 28. zu finden. Die Werte für die Bestimmung des 4-Hydrates nach der in-

Tabelle 28

Löslichkeitsbestimmungen von 74,27 - 80,31 Gew.-% $CaJ_2$

| 1 | 2 Einw. g | 3 n/10-T ml | 4 $CaJ_2$ g | 5 $CaJ_2$ Gew.-% | 6 $CaJ_2$ Gew.-% | 7 Temp. °C | 8 Mol $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,7953 | 20,10 | 0,5908 | 74,29 | 74,27 | +38,1 | 4 |
| | 0,5641 | 14,25 | 0,4188 | 74,24 | | | |
| 2 | 0,6200 | 15,74 | 0,4626 | 74,61 | 74,59 | +41,8 | 4 |
| | 0,4698 | 11,92 | 0,3503 | 74,56 | | | |
| 3 | 0,4913 | 12,50 | 0,3675 | 74,80 | 74,83 | +44,3 | 4 |
| | 0,4983 | 12,69 | 0,3730 | 74,85 | | | |
| 4 | 0,4314 | 11,01 | 0,3237 | 75,03 | 74,99 | +46,0 | 4 |
| | 0,6694 | 17,07 | 0,5017 | 74,95 | | | |
| 5 | 0,5551 | 14,22 | 0,4181 | 75,32 | 75,34 | +50,0 | 4 |
| | 0,5142 | 13,18 | 0,3875 | 75,36 | | | |
| 6 | 0,5776 | 14,94 | 0,4390 | 76,00 | 75,99 | +55,9 | 4 |
| | 0,5406 | 13,97 | 0,4107 | 75,97 | | | |
| 7 | 0,5622 | 14,61 | 0,4293 | 76,36 | 76,34 | +59,6 | 4 |
| | 0,5223 | 13,56 | 0,3986 | 76,32 | | | |
| 8 | 0,5220 | 13,68 | 0,4022 | 77,05 | 77,11 | +65,3 | 4 |
| | 0,5280 | 13,86 | 0,4074 | 77,16 | | | |
| 9 | 0,5602 | 14,83 | 0,4360 | 77,83 | 77,80 | +70,3 | 4 |
| | 0,5417 | 14,33 | 0,4213 | 77,77 | | | |
| 10 | 0,5762 | 15,42 | 0,4531 | 78,63 | 78,61 | +73,6 | 4 |
| | 0,5606 | 14,99 | 0,4405 | 78,58 | | | |
| 11 | 0,4996 | 13,51 | 0,3971 | 79,48 | 79,52 | +75,8 | 4 |
| | 0,5328 | 14,42 | 0,4239 | 79,56 | | | |
| 12 | 0,6266 | 17,12 | 0,5032 | 80,31 | 80,31 | +76,5 | 4 |
| | 0,5888 | 16,09 | 0,4729 | 80,31 | | | |

direkten Analysenmethode sind in Tab. 29 zusammengestellt.

Die weiteren Versuche führten zu der Kurve GH. Bei einer Temperatur von 95,1° C gelang noch eine Bodenkörperbestimmung, aus der sich, wie Tab. 30 zeigt, ergibt, daß es sich um ein 2-Hydrat des $CaJ_2$ handelt. Die Löslichkeit dieses Hydrates konnte bis 152,1° C untersucht werden. Die Meßwerte zeigt Tab. 31. Bei der Untersuchung dieses Kurvenastes wurde das Löslichkeitsgefäß, um eine Oxydation des

Tabelle 29

Bestimmung und Berechnung des Bodenkörpers nach der indirekten Analysenmethode für $CaJ_2 \cdot 4H_2O$

| | | Einw. g | n/10-T ml | $CaJ_2$ g | n/100 KOH | HJ mg | HJ Gew.-% | $H_2O$ g | t °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | M | 0,4527 | 11,34 | 0,3333 | 3,20 | 4,1 | 0,91 | 0,1153 | +40,3 |
| | G | 0,5951 | 16,02 | 0,4708 | 0,78 | 1,0 | 0,17 | 0,1233 | |
| 2. | M | 0,4552 | 11,54 | 0,3392 | 2,42 | 3,1 | 0,68 | 0,1129 | +49,6 |
| | G | 0,4926 | 13,22 | 0,3887 | 0,55 | 0,7 | 0,14 | 0,1032 | |
| 3. | M | 0,4821 | 12,74 | 0,3746 | 1,88 | 2,4 | 0,50 | 0,1051 | +70,1 |
| | G | 0,5431 | 14,71 | 0,4323 | 0,47 | 0,6 | 0,11 | 0,1102 | |

| | $\frac{s'}{s}$ | $c \frac{s'}{s}$ | $w \frac{s'}{s}$ | C' | W' | C | W | C : W |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0,244 | 81,3 | 28,1 | 0,3895 | 0,0952 | 1,325 | 5,284 | 1 : 3,99 |
| 2. | 0,226 | 76,6 | 25,5 | 0,3121 | 0,0777 | 1,062 | 4,312 | 1 : 4,06 |
| 3. | 0,250 | 93,7 | 26,3 | 0,3386 | 0,0839 | 1,152 | 4,654 | 1 : 4,04 |

Tabelle 30

Bestimmung und Berechnung des Bodenkörpers nach der indirekten Analysenmethode für $CaJ_2 \cdot 2H_2O$

| | Einw. g | n/10-T ml | $CaJ_2$ g | n/100 KOH | HJ mg | HJ Gew.-% | $H_2O$ g | t °C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| M | 0,4284 | 11,69 | 0,3435 | 1,02 | 1,3 | 0,30 | 0,0836 | +95,1 |
| G | 0,5252 | 15,47 | 0,4546 | 0,31 | 0,4 | 0,08 | 0,0702 | |

| $\frac{s'}{s}$ | $c \frac{s'}{s}$ | $w \frac{s'}{s}$ | C' | W' | C | W | C : W |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,308 | 105,7 | 25,7 | 0,3489 | 0,0445 | 1,187 | 2,468 | 1 : 2,08 |

Tabelle 31

Löslichkeitsbestimmungen von 80,46 - 83,20 Gew.-% $CaJ_2$

| 1 | 2 Einw. g | 3 n/10-T ml | 4 $CaJ_2$ g | 5 $CaJ_2$ Gew-% | 6 $CaJ_2$ Gew-% | 7 Temp. °C | 8 Mol $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,4080 | 11,17 | 0,3282 | 80,44 | 80,46 | 82,6 | 2 |
| | 0,4488 | 12,29 | 0,3612 | 80,48 | | | |
| 2 | 0,885L | 24,30 | 0,7143 | 80,70 | 80,75 | 90,1 | 2 |
| | 0,5955 | 16,37 | 0,4811 | 80,79 | | | |
| 3 | 0,6330 | 17,44 | 0,5126 | 80,98 | 80,94 | 96,8 | 2 |
| | 0,5073 | 13,96 | 0,4104 | 80,90 | | | |
| 4 | 0,5261 | 14,54 | 0,4274 | 81,24 | 81,27 | 104,2 | 2 |
| | 0,4715 | 13,04 | 0,3833 | 81,29 | | | |
| 5 | 0,4991 | 13,83 | 0,4065 | 81,44 | 81,41 | 109,1 | 2 |
| | 0,4848 | 13,42 | 0,3945 | 81,38 | | | |
| 6 | 0,4039 | 11,23 | 0,3301 | 81,73 | 81,70 | 115,5 | 2 |
| | 0,5095 | 14,16 | 0,4161 | 81,67 | | | |
| 7 | 0,5742 | 16,01 | 0,4705 | 81,94 | 81,91 | 121,1 | 2 |
| | 0,5305 | 14,78 | 0,4343 | 81,87 | | | |
| 8 | 0,5259 | 14,68 | 0,4316 | 82,07 | 82,12 | 126,5 | 2 |
| | 0,5491 | 15,35 | 0,4511 | 82,16 | | | |
| 9 | 0,4645 | 13,00 | 0,3821 | 82,26 | 82,29 | 132,9 | 2 |
| | 0,5752 | 16,11 | 0,4735 | 82,32 | | | |
| 10 | 0,3984 | 11,19 | 0,3288 | 82,53 | 82,56 | 138,0 | 2 |
| | 0,5057 | 14,21 | 0,4176 | 82,58 | | | |
| 11 | 0,4572 | 12,86 | 0,3780 | 82,68 | 82,71 | 141,7 | 2 |
| | 0,5458 | 15,36 | 0,4516 | 82,74 | | | |
| 12 | 0,6188 | 17,45 | 0,5130 | 82,90 | 82,95 | 146,6 | 2 |
| | 0,5730 | 16,18 | 0,4756 | 83,00 | | | |
| 13 | 0,4490 | 12,72 | 0,3738 | 83,25 | 83,20 | 152,1 | 2 |
| | 0,4926 | 13,94 | 0,4096 | 83,15 | | | |

$CaJ_2$ zu vermeiden, mit Argon gefüllt. Dennoch kam es bei 150° C zur Zersetzung, was an den sich im Löslichkeitsgefäß bildenden Joddämpfen festzustellen war. Bei dem noch verhältnismäßig großen $H_2O$-Gehalt (die Messungen der Kurve GH reichen von 80,46 - 83,20 Gew.-% $CaJ_2$) kommt es zur Hydrolyse des Calciumjodids, was zu einer Bildung von HJ

führt. Durch Spuren von Sauerstoff, die noch im Argon enthalten sind und durch die Schliffe eindringen können, wird die Jodwasserstoffsäure zersetzt. Dadurch wird das Hydrolysengleichgewicht gestört, und es kommt zur weiteren Zersetzung des Calciumjodids. Eine Zurückdrängung der Hydrolyse durch einen Zusatz an HJ ist nicht möglich, da dann kein Zweikomponentensystem mehr vorliegt, und außerdem wird von der Lösung, wie auch schon der Wert von 1,3 mg HJ in der Tab. 30 zeigt und es auch beim System $CaBr_2/H_2O$ der Fall war, bei Temperaturen über 150° C kaum noch HJ aufgenommen.

## 2. Die Hydrate

Wie aus der Abb. 14 zu entnehmen ist, liegt der Bereich, in dem das schon lange bekannte 6-Hydrat stabil ist, nur zwischen -28,3 bis +40,5° C bei einer Konzentrationsspanne von 61,45 - 74,40 Gew.-% $CaJ_2$. Im Bereich von 74,40 - 75,11 Gew.-% $CaJ_2$ ist das 6-Hydrat gegenüber dem 4-Hydrat instabil. Von 61,00 - 61,45 Gew.-% $CaJ_2$ ist es gegenüber dem 9-Hydrat und von 60,14 - 61,00 Gew.-% $CaJ_2$ gegenüber dem 8-Hydrat instabil. Der Schmelzpunkt des 6-Hydrates wurde zu 40,5° C gefunden (Meßpunkt 27 in Tab. 22). Für den Übergangspunkt des 6-Hydrates in das 4-Hydrat ergibt sich aus Abb. 14 eine Temperatur von 39,0° C bei einer Konzentration von 74,40 Gew.-% $CaJ_2$. Auch hier ist die gleiche Erscheinung zu beobachten wie im System Calciumbromid-Wasser, daß nämlich das 6-Hydrat schmilzt, bevor es in das 4-Hydrat übergeht.

Das schon von P.I. K u z n e c o v (12) erwähnte 4-Hydrat hat einen Existenzbereich von 39,0 - 76,5° C. Die Konzentration der gesättigten Lösung steigt in diesem Temperaturbereich von 74,40 auf 80,31 Gew.-% $CaJ_2$. Ein klein wenig war das 4-Hydrat auch noch unter den Umwandlungspunkt ins 6-Hydrat zu beobachten, und zwar bis t = 38,1° C und c = 74,27 Gew.-% $CaJ_2$. Der Schmelzpunkt des 4-Hydrates konnte zu 76,5° C bestimmt werden (Meßpunkt 12 in Tab. 28). Er ist identisch mit dem Umwandlungspunkt des 4-Hydrates in das 2-Hydrat. Bezüglich der Kristallform des

4-Hydrates konnte die Beobachtung von P.I. K u z n e c o v , daß es plattenförmige Kristalle bildet, bestätigt werden.

Das bei 76,5° C und höheren Temperaturen stabile 2-Hydrat fiel wieder in so feiner Verteilung aus, daß die Trennung von anhaftender Mutterlauge nur unvollständig war. Eine Schmelzpunktbestimmung konnte daher nicht durchgeführt werden.

Interessant sind die sich bei tieferen Temperaturen ausbildenden 8- und 9-Hydrate des Calciumjodids. Das 8-Hydrat weist einen Existenzbereich von -76,1 bis -33,8° C bei Konzentrationen der gesättigten Lösung von 54,50 - 61,00 Gew.-% $CaJ_2$ auf. Der Übergang vom 6-Hydrat in das 8-Hydrat ist sehr deutlich zu erkennen, da die Kristallform ganz auffällig wechselt. Die dicken hexagonalen Nadeln des 6-Hydrates zerfallen zu einer feinen, kristallinen Masse, die keine spezifische Kristallform erkennen läßt. Auch bei Ausscheidung aus der Lösung ohne Umwandlung über das 6-Hydrat bilden sich die gleichen feinen Kristalle aus. Die Probenziehung zur Löslichkeitsbestimmung konnte beim 8-Hydrat nicht durch Absetzen der Kristalle erfolgen, da hierfür wahrscheinlich mehrere Stunden notwendig gewesen wären, um dann die überstehende Lösung abzupipettieren. Es mußte die umgekehrte Filtration angewendet werden. Eine vollständige Isolierung des 8-Hydrates von der anhaftenden, bei diesen Temperaturen schon ziemlich viskosen Lösung war nicht möglich. So hatte eine Schmelzpunktbestimmung keinen Sinn. Der kryohydratische Punkt des 8-Hydrates konnte nicht unmittelbar gemessen werden. Die Extrapolation der Kurve ED über D hinaus bis zum Schnittpunkt mit der Kurve AB ergibt für den kryohydratischen Punkt t = -76,1° und c = 54,50 Gew.-% $CaJ_2$. Bei Abkühlung einer Lösung auf diese Temperatur erfolgte zwar eine Erstarrung der Lösung, die aber mit einem Temperaturanstieg auf -61,9° C und langsamen Auftauen bei dieser Temperatur verbunden war. Daraus konnte nur der Schluß gezogen werden, daß bei -61,9° C die Löslichkeitskurve eines weiteren Hydrates in die Eiskurve einmündet und hier ihren kryohydratischen Punkt hat.

Das auf diesem Wege erhaltene Gemenge aus Lösung und dem neuen Bodenkörper wurde in einem Dewar-Gefäß, das mit

Alkohol und Trockeneis gefüllt war, aufbewahrt. Es wurde nun eine Lösung mit etwas höherer Konzentration als der des zweiten kryohydratischen Punktes angesetzt. Es kam zu einer Ausscheidung von Kristallen ganz typischer Form. Zunächst bildeten sich lange (teilweise bis zu 1 cm Länge), feine Nadeln aus, die mit der Zeit zu anscheinend tetragonalen Säulen anwachsen. Teilweise hatte es den Anschein, daß diese Säulen nicht ganz rechtwinklig sind, so daß sie auch monoklin sein könnten. Die gesamte Kurve BC wurde auf diese Weise durch Animpfen der abgekühlten, leicht übersättigten Lösung durchgemessen. Bei drei Temperaturen wurde unter HJ-Zusatz die Zusammensetzung des Bodenkörpers nach der indirekten Analysenmethode bestimmt. Wie Tab. 26 zeigt, handelt es sich bei dem neuen Bodenkörper um ein 9-Hydrat. Da dieses 9-Hydrat sehr gut ausgebildete, große Kristalle bildete, gelang die ungefähre Bestimmung des Schmelzpunktes. Er liegt bei -24,5 bis -25,0° C. Die Löslichkeit des 9-Hydrates konnte vom kryohydratischen Punkt bei -61,9° bis -25,7° C verfolgt werden. Das entspricht einem Konzentrationsbereich von 52,35 - 62,81 Gew.-% $CaJ_2$. In dem Konzentrationsbereich von 61,45 - 62,81 Gew.% $CaJ_2$ (bzw. 64,45 Gew.-% $CaJ_2$, Zusammensetzung des 9-Hydrates) ist das 9-Hydrat gegenüber dem 6-Hydrat instabil. Über die Konzentration von 62,81 Gew.-% $CaJ_2$ (Meßpunkt 12 in Tab. 27) hinaus konnte die Löslichkeit des 9-Hydrates nicht bestimmt werden, da hier bei der Unterkühlung der Lösung stets das 6-Hydrat auskristallisierte. Der kryohydratische Punkt des 9-Hydrates konnte direkt gemessen werden. Er ergab sich zu t = -61,9° C und c = 52,35 Gew.-% $CaJ_2$ (Meßpunkt 1 in Tab. 27).

Interessant ist das Verhältnis von 9- und 8-Hydrat zueinander. Das 8-Hydrat ist über seinen gesamten Existenzbereich gegenüber dem 9-Hydrat instabil. Es konnte jedoch niemals beobachtet werden, daß das instabile 8-Hydrat in das 9-Hydrat überging. Beim Abkühlen einer $CaJ_2$-Lösung entsprechender Konzentration unter -28,3° C bildete sich stets das 6-Hydrat aus, niemals das hier stabile 9-Hydrat, wie auch unter -33,8° C nur das instabile 8-Hydrat oder das hier gegenüber dem 8-Hydrat instabile 6-Hydrat auskristallisierte.

Die Auskristallisation des 9-Hydrates erfolgte nur durch Animpfen einer Lösung entsprechender Konzentration mit bereits vorhandenem 9-Hydrat. Der zweite Weg, das 9-Hydrat zu erhalten, läuft immer über den kryohydratischen Punkt des instabilen 8-Hydrates, d.h. man bewegt sich zunächst entlang der Kurve ED bis zum Punkt D. Von dort wieder entlang der Kurve DB zum kryohydratischen Punkt des 9-Hydrates B und dann entlang der Kurve BC. Nur auf diesem Wege kommt man erstmalig zum 9-Hydrat. Aus dieser Beobachtung ergibt sich, daß man das 8-Hydrat als metastabil anzusprechen hat. Seine Auskristallisation aus einer Lösung, aus der eigentlich das 9-Hydrat auskristallisieren müßte, steht im Einklang mit der O s t - w a l d schen Stufenregel.

D. Diskussion

In dem System Calciumbromid-Wasser konnte die Existenz von drei Hydraten als Bodenkörper im Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung sichergestellt werden. Diese Hydrate sind:

$CaBr_2 \cdot 6H_2O$, $CaBr_2 \cdot 4H_2O$, $CaBr_2 \cdot 2H_2O$

Von diesen Hydraten war bisher nur das 6-Hydrat sicher bekannt. Sein Existenzbereich wird in einer Arbeit von J. M i l l i k a n (7) zwischen -22 bis +34,2° C angegeben. Durch Messung der Löslichkeit bei tieferen Temperaturen bis zum kryohydratischen Punkt, der bei -71,6° C liegt, konnte der Existenzbereich des 6-Hydrates erweitert werden. Er liegt nach den Messungen dieser Arbeit zwischen -71,6 bis +34,25° C.

Die Existenz des 4-Hydrates wurde von mehreren Autoren (7, 9, 12 und 13) erwähnt. Die deutlichsten Aussagen macht darüber noch P.I. K u z n e c o v (12), der die Kristallform des 4-Hydrates erwähnt, wenn er hierbei auch übersah, daß die von ihm beobachteten breiten, plattenförmigen Kristalle Parallelverwachsungen von rhombischen Nadeln sind. Der von ihm erwähnte Übergangspunkt von 55° C entspricht dem Umwandlungspunkt des 4-Hydrates in das 2-Hydrat, der bei 55,68° C liegt. Also auch hier erfolgte schon eine recht genaue Beobachtung von P.I. K u z n e c o v. Der von J. M i l l i k a n (7) erwähnte Existenzbereich des 4-Hydrates von 40 - 105° C ist wesentlich zu groß angegeben. Nach den hier durchgeführten Messungen reicht er von 34,25° bis 55,68° C. Die Existenz des 4-Hydrates konnte sichergestellt werden, wie sich aus den Löslichkeitsbestimmungen, den indirekten Analysen von S c h r e i n e m a k e r und dem eigenen Röntgendiagramm des Hydrates (Abb. 12 und Tab. 19) ergibt. Die Indizierung des Röntgendiagrammes gelang, wie auch die Bestimmung der Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle und damit die Berechnung der röntgenographischen Dichte. Das $CaBr_2 \cdot 4H_2O$ kristallisiert im rhombischen Kristallsystem.

Ein von einigen Autoren (9, 13 und 14) erwähntes 3-Hydrat wurde als Bodenkörper nicht aufgefunden. Die Ansicht P.I. K u z n e c o v s , der die Existenz dieses Hydrates bezweifelt, kann bestätigt werden. Das 4-Hydrat geht gleich

in ein 2-Hydrat über, das nur von J. G u a r e s c h i (13), dessen Angaben aber sonst sehr zweifelhaft sind, erwähnt wird. Auch die Existenz dieses Hydrates konnte durch die indirekte Analysenmethode von S c h r e i n e m a k e r und durch ein eigenes Röntgendiagramm (Abb. 13 und Tab. 20) sichergestellt werden. Nach oben war sein Existenzbereich nicht abzugrenzen, da die indirekte Analysenmethode ab etwa 140° C versagt, und ab 150° C auch eine genügende Trennung von Bodenkörper und Mutterlauge, um eindeutige Röntgenaufnahmen machen zu können, nicht mehr möglich war. Ab 250° C ist dann auch die in dieser Arbeit angewendete Methode zur Löslichkeitsbestimmung nicht mehr brauchbar, da sich aus dem dicken Brei von Lösung und Bodenkörper durch Filtration oder Pipettieren keine Lösung mehr gewinnen läßt. Hinweise auf weitere niedere Hydrate, wie sie von J. G u a r e s c h i (13) erwähnt werden, wurden nicht erhalten. Da der Aufbau des Systems $CaBr_2/H_2O$ dem des Systems $CaCl_2/H_2O$ sehr ähnlich ist - es fehlen im System $CaBr_2/H_2O$ die im System $CaCl_2/H_2O$ auftretenden weiteren Modifikationen des 4-Hydrates - ist es durchaus möglich, daß bei höheren Temperaturen noch ein 1-Hydrat des Calciumbromids als Bodenkörper auftritt.

In dem System Calciumjodid-Wasser wurden insgesamt fünf Hydrate als Bodenkörper im Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung beobachtet. Diese Hydrate sind:

$CaJ_2 \cdot 9H_2O$, $CaJ_2 \cdot 8H_2O$, $CaJ_2 \cdot 6H_2O$, $CaJ_2 \cdot 4H_2O$, $CaJ_2 \cdot 2H_2O$

Die Existenz des 9-Hydrates wurde auf analytischem Wege sichergestellt. Dieses Hydrat, das einen Existenzbereich von -61,9 bis -28,3° C hat und bei etwa -24,5° bis -25,0° C schmilzt, war bisher noch nicht bekannt. Das ebenfalls gefundene 8-Hydrat, das metastabil ist, wird in einer Arbeit von E. T o s s i l l y (16) angegeben. Dieses Hydrat soll sich bei gewöhnlicher Temperatur durch langsames Eindunsten einer konzentrierten $CaJ_2$-Lösung gebildet haben. Auf diese Weise kann sich das 8-Hydrat, dessen Kristallform T o s s i l l y übrigens auffallend ähnlich der des 6-Hydrates beschreibt, nicht bilden. Verlängert man nämlich die Kurve DE sinngemäß über E hinaus - Messungen waren hier nicht mehr

möglich, da sich immer das hier stabile 6-Hydrat ausschied - so ergibt sich für das 8-Hydrat ein Schmelzpunkt, der unter -15° C liegen dürfte. Das von T o s s i l l y gefundene 8-Hydrat muß ein stark mit Mutterlauge verunreinigtes 6-Hydrat gewesen sein. Für das auf analytischem Wege nach S c h r e i n e m a k e r sichergestellte 8-Hydrat, das gegenüber dem 9-Hydrat metastabil ist, hat sich Existenzbereich von -76,1 bis -31,8° C ergeben. Ein noch von P.I. K u z n e c o v (12) angegebenes 7-Hydrat, das bei -2 bis +1° C in das 6-Hydrat übergehen soll, wurde nicht aufgefunden.

Von dem schon lange sicher bekannten 6-Hydrat konnte der genaue Existenzbereich festgelegt werden. Die bisherigen Untersuchungen führten nur bis zu einer Temperatur von -22° C. Es wurde gefunden, daß der Existenzbereich des 6-Hydrates von -28,3 bis +40,5° C reicht. Die Löslichkeitswerte von P. K r e m e r s (1), die auf einen Knickpunkt zwischen 40 und 43° C hinweisen, entsprechen dem tatsächlichen Verlauf am ehesten, wie auch aus Abb. 2 hervorgeht.

Aus den in der Literatur gemachten Angaben (12 und 20) konnte schon mit ziemlicher Sicherheit auf die Existenz eines 4-Hydrates geschlossen werden. Die Löslichkeitskurve und der genaue Existenzbereich waren jedoch noch nicht bekannt. Dieses Hydrat wurde mit einem Existenzbereich von +39,0 bis +76,5° C gefunden. Seine Existenz konnte analytisch gesichert werden. Ein von C.O. C u r t m a n (14) beim Entwässern von $CaJ_2$ gefundenes angebliches 3-Hydrat, das er mit Analysendaten belegt, konnte in dem System Calciumjodid-Wasser als Bodenkörper nicht aufgefunden werden. Das 4-Hydrat wandelt sich sofort in das 2-Hydrat, über das in der Literatur keine Angaben zu finden sind, um. Auch hier konnte wie beim $CaBr_2$ der Existenzbereich nach oben nicht abgegrenzt werden, da das Calciumjodid sich bei 150° C zu zersetzen begann und die Messungen hier abgebrochen werden mußten.

## E. Zusammenfassung

Die Untersuchung der Systeme Calciumbromid-Wasser und Calciumjodid-Wasser hat folgende Ergebnisse gebracht:

1. In dem System Calciumbromid-Wasser treten bis 250° C als Bodenkörper im Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung drei Hydrate mit folgenden Existenzbereichen auf:

| | | |
|---|---|---|
| $CaBr_2 \cdot 6H_2O$ | t = | -71,6 bis +34,35° C |
| | c = | 46,87 - 66,18 Gew.-% $CaBr_2$ |
| $CaBr_2 \cdot 4H_2O$ | t = | 34,25 bis 55,68° C |
| | c = | 66,18 - 71,49 Gew.-% $CaBr_2$ |
| $CaBr_2 \cdot 2H_2O$ | t | ab 55,68° C |
| | c | ab 71,49 Gew.-% $CaBr_2$ |

2. Der kryohydratische Punkt liegt bei t = -71,6° C und c = 46,87 Gew.-% $CaBr_2$.
3. Das $CaBr_2 \cdot 4H_2O$ kristallisiert im rhombischen Kristallsystem. Das Pulverdiagramm (Abb. 12) konnte indiziert werden (Tab. 19). Die pyknometrische Dichte beträgt bei 20° C d = 2,149. In der Elementarzelle sind drei Formeleinheiten enthalten. Daraus ergibt sich die röntgenometrische Dichte zu d = 2,180.
4. Das Röntgendiagramm des $CaBr_2 \cdot 2H_2O$ wurde aufgenommen (Abb. 13 und Tab. 20). Eine Indizierung erfolgte nicht.
5. In dem System Calciumjodid-Wasser treten als Bodenkörper im Gleichgewicht mit der gesättigten Lösung bis zu einer Temperatur von 150° C fünf Hydrate mit folgenden Existenzbereichen auf:

| | | |
|---|---|---|
| $CaJ_2 \cdot 9H_2O$ | t = | -61,9 bis -28,3° C |
| | c = | 52,35 - 61,45 Gew.-% $CaJ_2$ |
| $CaJ_2 \cdot 8H_2O$ | t = | -76,1 bis -31,8° C |
| metastabil | c = | 54,50 - 61,00 Gew.-% $CaJ_2$ |
| $CaJ_2 \cdot 6H_2O$ | t = | -28,3 bis +40,5° C |
| | c = | 61,45 - 74,40 Gew.-% $CaJ_2$ |
| $CaJ_2 \cdot 4H_2O$ | t = | 39,0 bis 76,5° C |
| | c = | 74,27 - 80,31 Gew.-% $CaJ_2$ |
| $CaJ_2 \cdot 2H_2O$ | t | ab 76,5° C |
| | c | ab 80,31 Gew.-% $CaJ_2$ |

6. Bisher nicht bekannt waren von diesen Hydraten das 9-, 8- und 2-Hydrat.
7. Es ergeben sich zwei kryohydratische Punkte:
   $t = -76{,}1^{\circ}$ C  c = 54,50 Gew.-% $CaJ_2$
   (instabil, entspricht dem 8-Hydrat)
   $t = -61{,}9^{\circ}$ C  c = 52,35 Gew.-% $CaJ_2$
   (stabil, entspricht dem 9-Hydrat)
8. Die sich aus diesen Daten ergebenden Zustandsdiagramme zeigen Abb. 9 ($CaBr_2/H_2O$) und Abb. 14 ($CaJ_2/H_2O$).

F. Literatur


1. P. Kremers , Pogg. Ann. 103 (1858) 57/68
2. A.L. Etard , Ann. Chim. Phys. [7] 2 (1894) 503/74
3. F.A.H. Schreinemaker u. W.C. De Baat , Chem. Weekbl. 14 (1917) 203/8
4. J. Schumpelt , Diss. Halle a.d.S. 1931, S. 9, Anlage Fig. 4
5. L. Brissand , Rev. gén. Matières plastiques 13 (1937) 227/30
6. A.F. Scott u. E.J. Durham , J. phys. Chem. 34 (1930) 531/37
7. J. Millikan , Diss. Leiden 1914, S.32 und Z.phys. Chem. 92 (1918) 59/80
8. E. Ljubarskij , J. Russ. Ges. [chem] 28 (1896) 460/70, laut Millikan l.c.
9. P.P. v. Weimarn , Z. Ch. Ind. Koll. 9 (1911) 25/28
10. F. De Carli , Atti Linc. [6] 15 (1932) 747/52
11. Z. Herrmann , Z. anorg. Chem. 197 (1931) 212/18
12. P.I. Kuznecov , J. Russ. Ges. [chem.] 41 (1909) 367/379, 371
13. J. Guareschi , Atti Accad. Torino, 48 (1912/13) 929/47, 933/34
14. C.O. Curtman , J. Am. Soc. 16 (1894) 621/24
15. L.J. Gay - Lussac , Ann. Chim. 91 (1814) 5/160, 60
16. E. Tossilly , C.r. 122 (1896) 82/84; Bl. Soc. chim. [3] 15 (1896) 205/6 und Ann. chim. phys. [7] 17 (1899) 38/125, 118
17. G.P. Baxter u. F.N. Brink , J. Am. Soc. 30 (1908) 46/53
18. W. Biltz , K.A. Klatte u. E. Rahlfs , Z. anorg. Chem. 166 (1927) 339/350
19. Z. Herrmann , Z. anorg. Chem. 197 (1931) 339/49
20. J.D. Hanawalt , H.W. Rinn u. L.K. Frevel , Ind. engg. Chem. anal. Edit. 10 (1938) 457/512, 480
21. H. Spinelller , Lieb. Ann. 231 (1885) 257/285
22. Thiel , Stählers Handb. d. Arbeitsmeth. in d. anorg. Chem. III, Bd. 1, 466 ff (1913)
23. G. Bodländer , Z. phys. Chem. 9 (1892) 730

24. F.A.H. Schreinemaker, Z. phys. Chem. 11 (1893) 75/109, 81 und Z. phys. Chem. 55 (1906) 71/98, 73
25. E. Weitz, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 179 (1929) 193
26. H. Matthies, Diplomarb., Hamburg 1961
27. R. Fresenius u. G. Jander, Handb. d. anal. Chem. III, Bd. IIa, 208, 1940, bearb. von A. Schleicher
28. W. Biltz, Ausführung quant. Analysen, 5. Aufl., Zürich 1947, S. 86
29. O. Brunck, Ch. Z. 33 (1909) 649
30. L. Moser u. F. List, M. 51 (1929) 181
31. G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, 2. Aufl., Stuttgart 1956, 60
32. T.W. Richards u. O. Hönigschmid, Monatsh. 31 (1910) 1203/26
33. G.P. Baxter u. R.D. Warren, J. Am. chem. Soc. 33 (1911) 340/44
34. A.B. Hart u. J.R. Partington, J. chem. Soc. (1943) 104/18
35. J. Kendall, E.D. Crittenden u. H.K. Miller, J. Am. Soc. 45 (1923) 963/96
36. H. Spindler, Lieb. Ann. 231 (1885) 257/85
37. A. Guntz u. H. Basset, Bl. Soc. chim. [3] 35 (1906) 404/18
38. G.F. Hüttig, Z. anorg. Chem. 123 (1927) 31/42
39. W. Klemm, W. Tilk u. S. v. Müllenheim, Z. anorg. Chem. 176 (1928) 1/22
40. W. Oechsner, de Coninck u. A. Raynaud, Bl. Soc. chim. [4] 9 (1911) 301/6
41. H. Blum, Z. phys. Chem. B. 22 (1933) 293/304
42. R. Fricke u. F.R. Meyer, Z. phys. Chem. A. 183 (1938) 177
43. R.W.M. D'eye u. E. Wait, X-Ray Powder Photography in inorganic Chemistry, London 1960, 88/92
44. H. Lipson, Acta cryst. 2 (1949) 43
45. E. Merck, Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, Darmstadt

# L e b e n s l a u f

Am 8. Dezember 1929 wurde ich als Sohn des Angestellten Willi Dörwald und seiner Ehefrau Thekla, geb. Waack, in Hamburg geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule und des Oberbaues in Hamburg kam ich im März 1943 auf die Johann-Heinrich-Voß-Oberschule in Eutin. Von November 1945 bis März 1950 besuchte ich in Hamburg die Albrecht-Thaer-Oberschule.

Nach bestandener Reifeprüfung nahm ich im Dezember 1950 das Studium der Chemie an der Universität Hamburg auf. Am 1. Februar 1955 bestand ich an der Universität Hamburg die Diplom-Chemiker-Vorprüfung. Nach bestandener Diplom-Chemiker-Hauptprüfung wurde mir am 25. November 1959 der akademische Grad eines Diplom-Chemikers von der Universität Hamburg verliehen. Im Sommersemester 1958 wurde ich mit der Stelle eines Vorlesungsassistenten für analytische und spezielle anorganische Chemie bei Prof. Dr. H. Remy betraut.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Dozenten:
Bagge, Bode, Brabec, Briegleb, Drescher-Kaden, Fleischmann, Goos, Groth, Harteck, Heyns, Holleck, Jantzen, Knappwost, Knauer, Kollath, Lietz, Mevius, Meyer, Müller, Remy, Rosenheim, Schlubach, Tschesche, Wicke.